

Präparative und strukturelle Untersuchungen an Aminoboran-Systemen

Hermann Fußstetter

1977

Präparative und strukturelle Untersuchungen
an Aminoboran-Systemen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Hermann Fußstetter
aus
Rosenheim

1977

1. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth
2. Berichterstatter: Prof.Dr.N.Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18.5.1977



"Wissenschaftler, die ihr
Wissen nur aus Büchern
beziehen, sollte man ins
Regal stellen"

W.Eschker

Ein Dankeschön

Christa
und
meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1973 bis September 1976 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem Lehrer danke ich für sein lebhaftes Interesse am Fortgang der Arbeit, für zahlreiche, wertvolle Anregungen und Diskussionen, seine großzügige Unterstützung und für die stets erwiesene persönliche Förderung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A	
	<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u> 1
1	Einleitung 1
2	Aufgabenstellung 3
B	
	<u>Beschreibung der Ergebnisse</u> 6
1	<u>N-Metall-Aminoborane</u> 6
1.1	N-Metallierung von Dimethyl(monomethylamino)boran mit Lithiumorganylen 6
1.1.1	Reaktionen mit Methyllithium 7
1.1.1.1	Abhängigkeit der Produktverteilung vom Lösungsmittel . 7
1.1.1.2	Hauptreaktionen: Bildung von N-Lithio-methylamino- dimethylboran 10
1.1.1.3	Nebenreaktionen 15
1.1.2	Reaktionen mit Phenyl-, n-Butyl- und tert.-Butyl- lithium 19
1.1.3	Reaktion mit N-Lithio-hexamethyldisilazan 20
1.1.4	N-Lithio-methylamino-dimethylboran 22
1.1.4.1	Darstellung 22
1.1.4.2	Massenspektren 23
1.1.4.3	Schwingungsspektren 24
1.1.4.4	Zur Struktur 25
1.1.4.5	NMR-Spektren 27
1.2	N-Lithiierung weiterer Aminodimethylborane 29
1.2.1	Vorbemerkungen 29
1.2.2	Die Lithiierung von Me_2BNHR ($\text{R}=\text{SiMe}_3, \text{NMe}_2, \text{BMe}_2$) 30
1.2.2.1	N',N'-Dimethylhydrazino-dimethylboran 30
1.2.2.2	Trimethylsilylamino-dimethylboran 32
1.2.2.3	Tetramethyldiborylamin 33
1.2.3	Instabile Zwischenstufen 33
1.2.4	N-Lithio-silylamino- und -hydrazino-borane 38
1.2.4.1	Darstellung 38
1.2.4.2	Schwingungsspektren 39
1.2.4.3	NMR-Spektren 40
1.2.4.4	Massenspektren 42
1.2.4.5	Zur Struktur 44

	Seite
1.3	Metallierung mit anderen Metallierungsmitteln 47
1.3.1	Mit Grignard-Verbindungen 47
1.3.1.1	Trisaminoborane 48
1.3.1.2	Monomethylamino-dimethylboran 51
1.3.2	Mit Zinkdimethyl: Monomethylamino-dimethylboran ... 52
1.3.3	Mit Natrium und Kalium 54
1.3.3.1	Reaktion von Kalium mit Monomethylamino-dimethyl- boran 54
1.3.3.2	Reaktion mit Tetramethyldiborylamin 54
1.4	Ein hypothetisches Aminoboran-Anion 54
1.5	N-Lithio-amino-dimethylborane als Reagentien 59
1.5.1	Vorbemerkungen 59
1.5.2	Reaktionen mit Nichtmetallhalogeniden 59
1.5.2.1	Reaktion mit Dimethylchlorarsin 61
1.5.2.2	Reaktionen mit Siliziumhalogeniden 61
1.5.2.3	Reaktionen mit Halogen-Boranen 64
1.5.2.4	Spektroskopische Daten 67
1.5.2.4.1	Dimethylarsino-methylamino-dimethylboran 67
1.5.2.4.2	Bis(dimethylboryl-methylamino)dimethylsilan 70
1.5.2.4.3	Produkte der Reaktion von Me_2BNLiMe mit SiCl_4 73
1.5.2.4.4	1-Brom-3-(dimethylboryl-methylamino)-pentamethyl- disilazan 73
1.5.2.4.5	N-Trimethylsilyl-pentamethylborazin 75
1.5.2.4.6	2-(N-Trimethylsilyl-N-dimethylboryl)amino-1,3- dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 79
1.5.2.4.7	Pentamethyldiborylamin 82
1.5.2.4.8	(Dimethylamino-methylboryl)-methylamino-dimethyl- boran 84
1.5.2.4.9	1,1-Bis(dimethylboryl) 2,2-dimethylhydrazin und 1-Di- methylboryl-1-trimethylsilyl-2,2-dimethylhydrazin . 88
1.5.3	Reaktionen mit Metallhalogeniden 93
1.5.3.1	Zinn-bis(dimethylborylamide) 94
1.5.3.2	Quecksilber-bis(dimethylboryl-methylamid) und Methyl- quecksilber(dimethylboryl-methylamid) 96
1.5.3.3	Kupfer(dimethylboryl-methylamid) 96
1.5.3.4	Spektroskopische Daten und Struktur 97
1.5.3.4.1	NMR-Spektren 97

	Seite
1.5.3.4.2	IR-Spektren 100
1.5.3.4.3	Massenspektren 101
1.5.3.4.4	Zur Struktur 106
1.6	Perspektiven 109
2	<u>Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an</u> <u>Bor-funktionellen 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaboroli-</u> <u>dinen</u> 111
2.1	Problemstellung 111
2.2	Darstellung und Beschreibung neuer 1,3-Dimethyl- 1,3,2-diazaborolidine 112
2.2.1	Synthesen 112
2.2.2	"Anomale" Dimerisierung von 2-Fluor-1,3-dimethyl- 1,3,2-diazaborolidin 113
2.3	Ionisierungsenergien und MO-Korrelationen von 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinen 116
2.3.1	Einfluß von Substituenten aus der ersten Achter- periode des Periodensystems (einschließlich Wasser- stoff) , 119
2.3.2	Homologe Reihen 122
2.3.2.1	Methyl-, tert. Butyl- und Trimethylsilyldiaza- borolidin 122
2.3.2.2	Substituenten der fünften Hauptgruppe 123
2.3.2.3	Substituenten der sechsten Hauptgruppe 124
2.3.2.4	Halogen-diazaborolidine
2.3.3	Substituenten mit Mehrfachbindungen (π -Substituenten) 126
2.4	Zur Frage des "Geometrieeffekts" 131
2.5	Ladungs- und Bindungsordnungen von Diazaborolidinen 135
3	<u>Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen an Bor-</u> <u>Stickstoff-Systemen</u> 138
3.1	Vorbemerkungen 138
3.2	3,6-Bis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetramethyl- 1,2,4,5,3,6-Tetrazadiborin 139
3.2.1	Problematik 139
3.2.2	Kristallstruktur 139
3.2.3	Molekülstruktur und Diskussion 141
3.3	B,B'-Bis(dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl) 143
3.3.1	Vorbemerkungen 143

3.3.2	Kristallstruktur	144
3.3.3	Molekülstruktur und Diskussion	146
3.4	Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin, Tetra - methyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin, Pentamethyl- 1,2,4,3,5-triazadiborolidin	147
3.4.1	Problematik	147
3.4.2	Kristall- und Molekülstruktur von Trimethyl- 1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin	149
3.4.3	Kristall- und Molekülstruktur von Tetramethyl- 1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin	152
3.4.4	Kristallstruktur von Pentamethyl-1,2,4,3,5-triaza- diborolidin	155
3.4.5	Diskussion der Molekülstrukturen	157
3.5	Dimeres 3,5-Difluor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triaza- diborolidin	160
3.5.1	Problematik	160
3.5.2	Kristallstruktur	161
3.5.3	Molekülstruktur und Diskussion	162
3.6	Kristallstrukturdaten vorläufig untersuchter Verbin- dungen	164
3.6.1	N-Lithio-methylamino-dimethylboran	164
3.6.2	1,1-Bis(dimethylboryl)-2,2-dimethylhydrazin	165
3.6.3	Dimeres 2,4-Bis(trimethylsilyl)-3-methyl - 1,2,4,3- stannadiazaboretidin	165
C	<u>Beschreibung der Versuche</u>	166
1	Versuchsbedingungen und Meßmethoden	166
2	Ausgangsverbindungen	167
3	Beschreibung der Versuche zur Darstellung neuer Ver- bindungen	169
3.1	N-Metallaminoborane	169
3.2	Bor-funktionelle 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidine ..	211
D	<u>Zusammenfassung</u>	215
E	Literaturverzeichnis	
F	Anhang	
G	Dank	
H	Lebenslauf	

Verwendete Abkürzungen:

R,R'	organische Reste	THF	Tetrahydrofuran
X,Y	funktionelle Reste	TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
Me	Methyl		
Et	Ethyl	RT	Raumtemperatur
nBu	n-Butyl	T	Temperatur
tBu	tert.-Butyl	Δ	Temperaturzufuhr
Ph	Phenyl	ÖV	Ölpumpenvakuum
Hal	Halogenid	HgV	Vakuum der Quecksilberdiffusionspumpe
LM	Lösungsmittel	s.S.	siehe Seite
o LM	ohne Lösungsmittel	ber.,gef.	berechnet, gefunden
Lsg.	Lösung	zus.	zusammen
Fp.	Festpunkt	d.Th.	der Theorie
Sdp.	Siedepunkt	Lit.	Literatur
Sublp.	Sublimationspunkt	rel.	relativ
		σ	Standardabweichung

t(min,h oder Std.,d) Zeit(Minuten,Stunden,Tage)

<X> weiterreagierendes Teilchen X

NMR:

δ , Δ	chem.Verschiebung, Änderung der chem.Verschiebung
2.70(8,D)	breit ppm, <u>99</u> breites Dublett, der rel.Intensität 8, mit der chem. Verschiebung 2.70 ppm, Verbindung <u>99</u> zugeordnet
J_{HCNH}	Kopplungskonstante der Kopplung zwischen <u>CH</u> - und <u>NH</u> -Proton
T_{koal}	Koaleszenztemperatur
$h(1/2)$	Halbwertsbreite
TMS	Tetramethylsilan
MS	Massenspektrometrie
m/e	relative Masseneinheiten
m^*	Signal eines metastabilen Ions; durch m^* gesicherte Zerfälle sind durch einen Doppelpfeil gekennzeichnet, der m/e-Wert des metastabilen Ions ist dann in Klammern beigelegt.

PE	Photoelektronen
IE_v	vertikale Ionisierungsenergien
	berechnete Orbitalenergie (Energieeigenwerte)
π_{nb}, π_b	nichtbindendes, bindendes π -Orbital
β	Resonanzintegral der Hückel-Theorie
EHT	Extended-Hückel-Molekül-Orbital-Theorie
$q^{\pi, p^{\pi}}$	π -Ladungs-, π -Bindungsordnung (Standarddefinitionen)
$\pm I-, \pm C$ -Effekt	positiver/negativer induktiver, konjugativer Effekt

- 7- Seite 7
- (7) Gleichung 7
- 7 Verbindung 7
- 7) Versuch 7
- 7) Literaturzitat 7

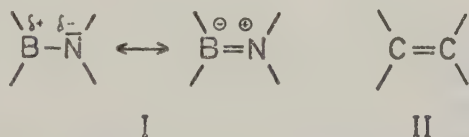
Bezüglich nicht erklärter Abkürzungen des Röntgenstruktur-Abschnitts wird auf die Fachliteratur²¹¹⁾ verwiesen.

Um Übereinstimmung mit früheren Arbeiten zu wahren, werden z.B. 1,3-Diaza-2-boracyclopentane als 1,3,2-Diazaborolidine, 1,3-Diaza-2,4-diborabutane als (Aminoboryl)aminoborane bezeichnet.

A Einleitung und Aufgabenstellung

Das chemische Verhalten und die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Aminoboranen werden einerseits vom Elektronegativitätsunterschied der beiden Elemente Bor und Stickstoff, andererseits von der (p-p)- π -Wechselwirkung zwischen den Atomen dieser beiden Elemente bestimmt.

Dieser Bindungszustand wird beschrieben in der VB-Vorstellung durch die Resonanzformeln in I, in denen deutlich wird, daß die BN-Gruppe isoelektronisch und isostrukturell mit der Ethylen-Einheit ist. Bor und Stickstoff sind trigonal planar, sp^2 -hybridisiert, das freie Elektronenpaar des Stickstoffes gibt Elektrendichte in das leere p-Orbital am Bor ab und richtet damit eine π -Bindung auf^{1,2)}.



In der MO-Modellvorstellung ergibt sich dies zwanglos aus der Wechselwirkung der symmetrie-, energie- und überlappungsgerechten Atomorbitale gemäß einem qualitativen Schema in Abb.1.

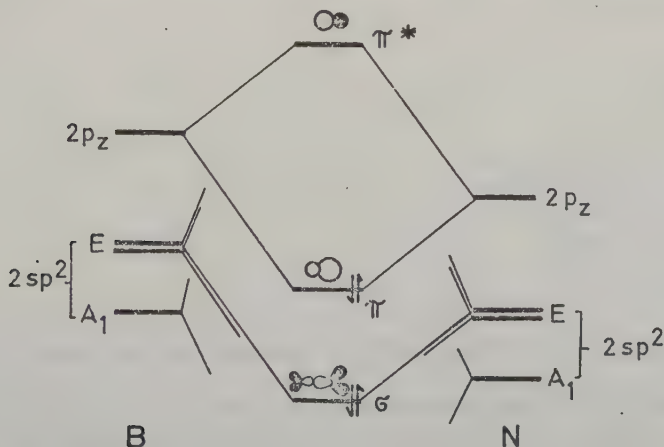


Abb. 1: Ausschnitt aus einem qualitativen MO-Schema eines Aminoborans

Aus Schwingungsspektren ermittelte Kraftkonstanten^{3,4)}, Dipolmomentmessungen⁵⁾, ¹H-Kernresonanz-Strukturuntersuchungen⁶⁾, Röntgenstrukturbestimmungen⁷⁾ und MO-Berechnungen⁸⁾ erhärteten schon sehr früh diese Vorstellungen.

War es früher vor allem die IR-Spektroskopie, die als Sonde für den Doppelbindungscharakter in B-N-Bindungen diente^{3-5,11,12)}, dann ¹H-NMR-Untersuchungen^{2,13-15)}, so haben sich in den letzten Jahren vor allem drei neue Methoden in den Vordergrund geschoben und sind schnell zu hilfreichen und verlässlichen Routineverfahren geworden:

die Kernresonanzspektroskopie des ¹¹B-^{16,17)} und des ¹⁴N-Kerns¹⁸⁾, Elektronen- und Röntgenbeugungs-Strukturanalysen¹⁹⁻²²⁾ und die Photoelektronen-Spektroskopie²³⁻²⁵⁾.

A.2 Aufgabenstellung

Während in acyclischen Aminoboranen die Einflüsse der verschiedensten Substituenten am Boratom eingehend untersucht wurden^{2,9)}, begnügte man sich bei den am Stickstoff gebundenen Gruppen lange mit H-, Alkyl- oder Arylfunktionen. Erst in neuerer Zeit gewinnen weitere N-funktionelle Aminoborane des Typs R_2BNRY oder R_2BNYZ mehr und mehr an Bedeutung.

Silylamino-^{26,27)}, Stannylamino-^{26,27)}, Hydrazino-²⁸⁾, Hydroxylamino-²⁹⁾, Phosphinyl³⁰⁾, Thiophosphinyl³¹⁾, Thiophosphoryl³¹⁾, Phosphorylamino-³⁰⁾ sowie Sulfonylamino-³²⁾, Di-³³⁾ und Tri-borylamine³⁴⁾ wurden nach einem der in Abb.2 skizzierten Verfahren dargestellt^{2,10)}.

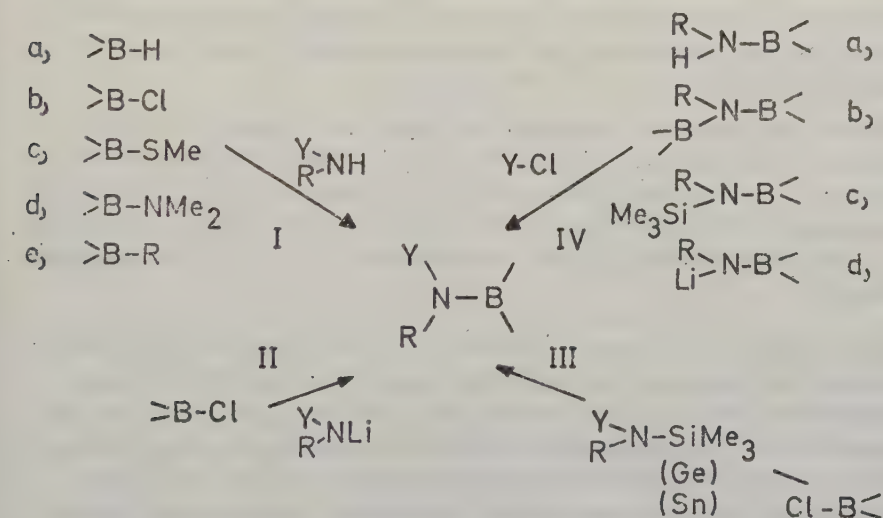


Abb.2: Wege zur Darstellung von N-substituierten Aminoboranen

Die Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen und die Forderung, schonend und ohne Nebenreaktionen zu arbeiten, beschränkte die Auswahl der Verfahren.

Die Synthesewege I und II scheitern meist an der Instabilität des Amids YNHR. Bei IVa und b stören oft die entstehenden Produkte HCl bzw. $>\text{B}-\text{Cl}$, und die Silazanspaltungen III³⁰⁾ und IVc^{35,36)} erfordern zuweilen hohe Reaktionstemperaturen. In solchen Fällen ist der Weg über N-Lithioaminoborane günstig, da die Umsetzungen gewöhnlich schon bei niedrigen Temperaturen ablaufen und das Lithiumhalogenid meist gut abgetrennt werden kann. Es zeigte sich jedoch, daß der Erfolg dieser Methode stark von der Art des Aminoborans abhängt.

Aufgabe dieser Arbeit war es, am Beispiel des einfachsten Aminoborans $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ die Ursachen dafür zu finden und die Methode so auszuarbeiten, daß sie breitere Anwendung finden kann. Darstellung, Charakterisierung und Ausloten des Synthesepotentials von lithiiertem Aminoboran standen zunächst im Vordergrund. Ausserdem sollte das Verhalten von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ gegenüber Metallen und anderen Metallorganylanen untersucht werden, desgleichen das Verhalten von Silylamino- und Hydrazino-dimethylboran sowie Tetramethyldiborylamin bei der N-Metallierung.

N-Metall-Aminoborane interessieren auch als Modelle für Aminoboran-Anionen des Typs $>\text{B} - \bar{\text{N}}^-$, da die Metall-Stickstoff-Bindung um so stärker im Sinne von $\text{N}^{\delta-} - \text{M}^{\delta+}$ polarisiert sein sollte, je elektropositiver das Metall ist. Dies wirft die Frage auf, ob und wie sich diese Partialladung am Stickstoff auf die B - N - Bindung auswirkt.

Weiter widmet sich diese Arbeit einer photoelektronenspektroskopischen Untersuchung von Bisaminoboranen. Mit den 1,3,2-Diazaborolidinen steht eine Substanzklasse zur Verfügung, bei der die Geometrie der BN_2 -Gruppierung durch die Fünfringstruktur als weitgehend invariant gegenüber dem Substituenten am Bor ist. Dies stellt einen wesentlichen Vorteil gegenüber früheren Untersuchungen von Fuß und Bock an acyclischen Bisaminoboranen dar³⁷⁾. Sowohl der Einfluß des Substituenten auf die BN-Bindungen als auch eventuelle π -Bindungsanteile der Substituent-Bor-Bindung sollten sich unter Zuhilfenahme von MO-Rechnungen abschätzen lassen.

Röntgenstrukturanalysen stellen nicht nur die ideale Möglichkeit dar, aus anderen Meßmethoden gewonnene Erkenntnisse zu sichern, genaue Geometriedaten bereits bekannter Topologien zu erhalten, wie sie für bindungstheoretische Interpretationen und MO-Rechnungen notwendig sind, sondern sind in vielen Fällen das einzige Mittel, Zusammensetzung und Struktur einer neuen Verbindung kennenzulernen. Über sechs Strukturbestimmungen aus dem Gebiet der Bor-Stickstoff-Heterocyclenchemie wird berichtet.

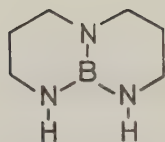
B Beschreibung der Ergebnisse

1 N-Metall-Aminoborane

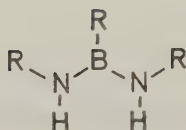
1.1 N-Metallierung von Dimethyl-monomethylamino-boran mit Lithiumorganylen^{111,112)}

Eines N-Lithioaminoborans als Reagens zur Darstellung N-substituierter Aminoborane bedienten sich erstmals M.J.S.Dewar et al.³⁸⁾ auf dem Wege zu B-N heteroanalogen annellierten Aromaten. Wagner und Bradford³⁹⁾ synthetisierten Polyborazine über N-Lithioborazine. Das erste metallorganisch substituierte Aminoboran, ein Silylaminoboran, stellten Lukas und Nöth⁴⁰⁾ über ein N-Lithioaminoboran dar. J.Geisler und H.Nöth⁴¹⁾ erhielten mit der Lithiierungsmethode Silyl- und Stannylaminodiorganylborene²⁶⁾, Disila- und Monosiladiazaborolidine⁴²⁾, Silaborazine⁴¹⁾ sowie silylsubstituierte Triazaboradekalinderivate^{26,43)}. W.Tinhof⁴⁴⁾ fand über lithiiertes Triazaboradekalin und über lithiierte Bisaminoborane den Zugang zu Sila- und Phosphaborazinen. W.Regnet⁴⁵⁾ stellte bor- und siliziumsubstituierte Hydrazinoborane sowie Metallderivate des Triazadiborolidins⁴⁶⁾ aus den entsprechenden Lithiumverbindungen dar. Nöth und Abeler nutzten N-lithiiertes Bisaminoboran und N-lithiiertes Triazaboradekalin zur Synthese von B_3N_2 -Fünfringsystemen^{47,48)}. Fritz et al.⁴⁹⁾ wählten den Weg über N-lithiiertes Triazaboradekalin zum Aufbau einer ringstabilisierten NBNBNBN-Kette. Schließlich konnten Nöth und Vahrenkamp^{33,50)} über N-Lithioaminodialkylborane Diborylamine gewinnen. Hieraus folgt, daß N-Lithioaminoborane geeignete Reagenzien zur Synthese neuer und neuartiger BN-Systeme sind.

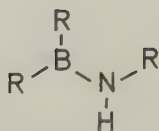
Die Synthesen via Lithiumverbindungen von Triazaboradekalin (I) und Bisaminoboranen (II) laufen glatt und in hoher Ausbeute ab, bei Aminodialkylboranen (III) resultieren jedoch nur karge Ausbeuten und die Umsetzungen sind von Nebenreaktionen begleitet. Für diese Nebenreaktionen machten Nöth und Geisler⁴¹⁾ vor allem die in III gegenüber I und II erhöhte Lewis-Acidität des Boratoms verantwortlich.



I



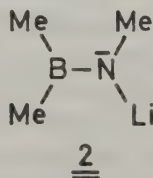
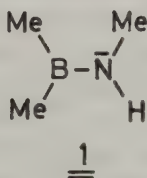
II



III

Möglichkeiten zur besseren Steuerung der Reaktion wurden jedoch nicht aufgezeigt.

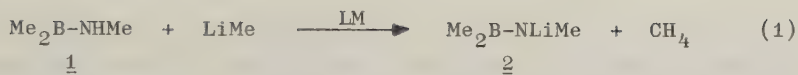
An einem ausgewählten Beispiel, dem Dimethyl-monomethylamino-boran 1, sollten nun die bei der N-Lithiierung ablaufenden Reaktionen genauer untersucht werden, insbesondere der Einfluß von Faktoren wie Lösungsmittel und die Art des Lithiumorganyls, um die Bedingungen zu finden, die Reaktion quantitativ zu 2 zu führen.



1.1.1 Reaktionen mit Methyllithium

1.1.1.1 Abhängigkeit der Produktverteilung vom Lösungsmittel

Um den Einfluß des Lösungsmittels zu studieren, wurde 1 in Dimethylether, Tetrahydrofuran (THF), Triethylamin und N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) gemäß Gleichung (1) umgesetzt. Als Metallorganyl wurde Lithiummethyl gewählt.



Das Lösungsmittel sollte einerseits den Assoziationsgrad des Lithiumorganyls und damit verbunden den Basencharakter des Carbanions sowie andererseits die π -Acidität des Boratoms beeinflussen.

Die bei Raumtemperatur erreichten Methanausbeuten enthält Tab.1.

Tab.1: Lösungsmittelabhängigkeit der Methanausbeute bei der Umsetzung nach (1)

Lösungsmittel:	Et ₂ O	THF/Et ₂ O	Et ₂ O/NEt ₃	Et ₂ O/TMEDA
CH ₄ -Ausbeute nach Erreichen der Raumtemperatur [% d.Th.]	27-29	57-59	25	99
Maximal-Ausbeute [% d.Th. in Zeit]	39 (3d)	83 (1d)	83 (9d)	99 (< 1h)

Während in TMEDA Reaktion (1) sehr rasch abläuft, legt die langsame CH₄-Entwicklung in den anderen drei Lösungsmitteln nahe, daß zwei Nebenreaktionen stattfinden.

- eine Reaktion, die relativ langsam zu Methan führt,
- eine Reaktion, die CH₃⁻ abfängt, da maximal nur 90% der möglichen Methanmenge gefunden wird.

Die NMR-spektroskopisch verfolgten Reaktionen zeigen, daß bereits nach dem Mischen der Edukte deren NMR-Signale nicht mehr nachweisbar sind. Somit entstehen auch in den Fällen der verzögerten Methanentwicklung Zwischenprodukte.

In den ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren finden sich neben den Signalen von 2 weitere Signale, deren chemische Verschiebungen auf Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor hinweisen (vgl.Abb.3).

Eine Gruppe von Signalen bei 2.14 und ein Teil der Intensität bei -0.50 ppm in der Protonen-, sowie der Peak bei -9.55 ppm in der

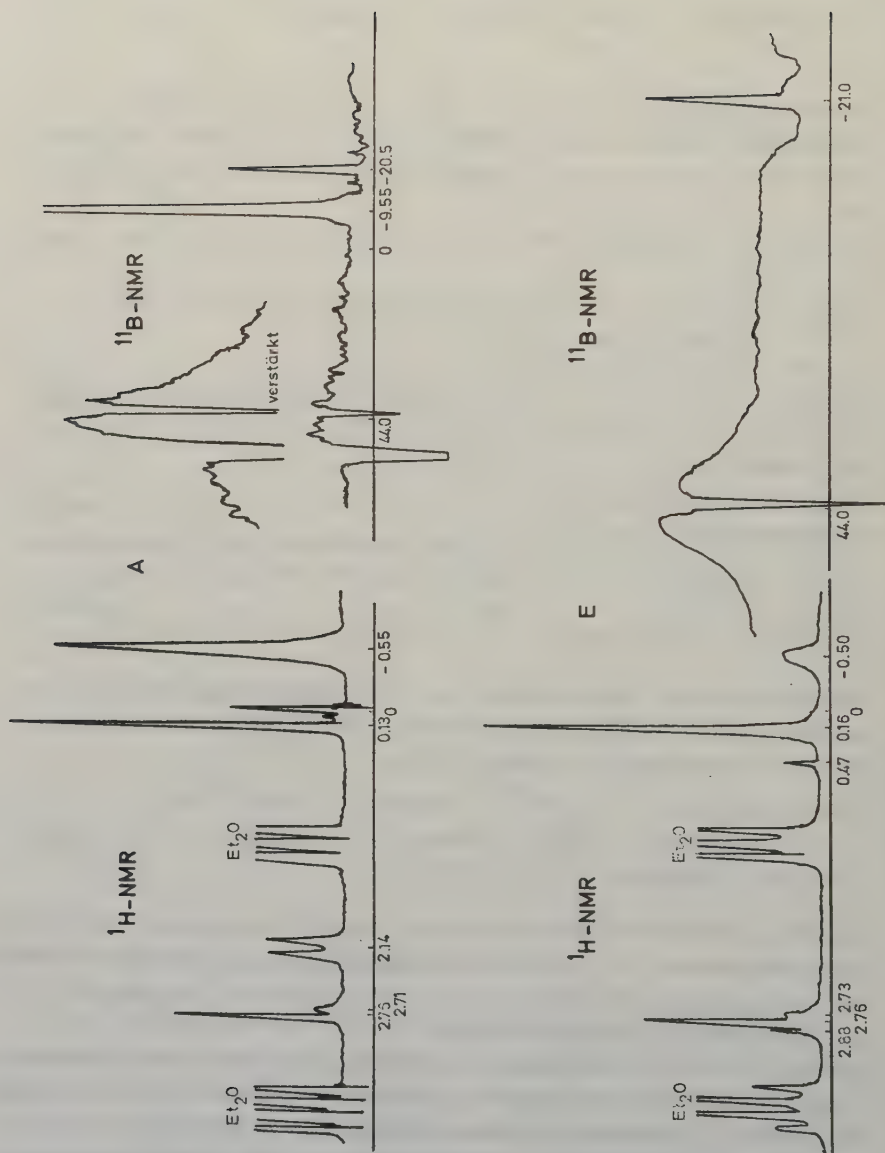


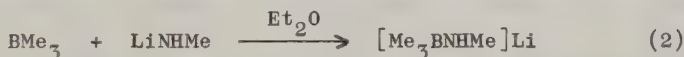
Abb. 3: ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösung von Reaktion (1) in Et_2O in der Anfangs- (A) und Endphase (E)

Bor-Kernresonanz verschwinden mit fortschreitender Reaktion (Zwischenprodukt), während das Signal bei -20.5 ppm in der ^{11}B - sowie die Restintensität bei -0.50 ppm im PMR-Spektrum bis zum Reaktionsende bestehen bleiben. Dieses stabile Nebenprodukt war schon von Nöth und Geisler⁴¹⁾ als Lithiumtetramethylborat identifiziert worden.

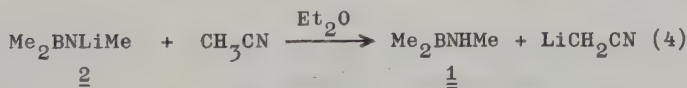
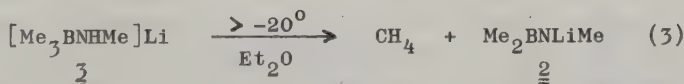
Tabelle 2 listet die beobachteten Signale in den verschiedenen Lösungsmitteln auf.

1.1.1.2 Hauptreaktionen: Bildung von Dimethyl-N-lithio-methyl-amino-boran

Für das reaktive Zwischenprodukt legen die NMR-Spektren das "Addukt" $[\text{Me}_2\text{BNHMe}]\text{Li}$ 3 nahe. Diese Zuordnung wurde durch eine unabhängige Synthese dieser Verbindung nach (2) gesichert (Vers. Nr.9)*.



Bei Temperaturen höher als -20°C entwickelt nach (2) dargestelltes 3 langsam ein Gas (Methan) und zwar exakt 1 Mol je Mol Li entsprechend Gleichung (3). 3 ist drei Wochen lang in der Reaktionslösung NMR-spektroskopisch nachzuweisen (Versuch 10).



Das NMR-Spektrum des Lithio(methylamino)dimethylborans war mit dem nach (1) entstandenen 2 identisch. Seine Protonierung mit Acetonitril führte gemäß (4) zurück zum Methylaminodimethylboran 1**.

* Die $\delta^1\text{H}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Werte stimmen weitgehend überein:

Nach (1) $\delta^1\text{H}$: -0.50 ppm -2.14 ppm, D, J=7,2 Hz, $\delta^{11}\text{B}$: -9,5 ppm

Nach (2) $\delta^1\text{H}$: -0.53 ppm (3) 2.14 ppm (1), D, J=7,2 Hz, $\delta^{11}\text{B}$: -10.6 ppm

Kopplung gesichert durch ein 100 MHz-Spektrum.

** Diese Reaktion lehnt sich an die analoge Reaktion mit N-Metallsilylamiden an⁵¹⁾.

Tab. 2: ^1H - und ^{11}B -NMR-Signale der in Reaktion (1) gebildeten Produkte: Lösungsmittelabhängigkeit

Lösungsmittel	Et_2O ^1H [ppm]	^{11}B	THF ^1H [ppm]	^{11}B	NEt_3 ^1H [ppm]	^{11}B	TMEDA ^1H [ppm]	^{11}B
$\text{Me}_2\text{B-NHMe}$ 1 (Edukte)	BCH_3 0.18 (6) NCH_3 2.65 (3), D, J=6Hz NH 4.07 (sb)	45.7	0.23 (6) 2.68 (3), D, J=6Hz b), 4.7 (sb)	44.9	0.21 (6) 2.71 (3) ^a 3.8, 4.7 (1, sb)	44.9	0.23 (6) 2.63 (3) ^a 1.25 (1), b -1.43	45.6
LiMe	-1.95							
$\text{Me}_2\text{B-NLiMe}$ 2 (Produkt)	BCH_3 0.13 (6) NCH_3 2.76 (3)	44.0 ^c	0.14 (6) 2.80 (3)	45.0 ^c	0.17 (6) 0.19 2.81 (3)	45.8 ^c	0.12 (6) 0.18 2.84 (3)	43.5
2 (Zwischenprodukt)	BCH_3 -0.50 ^d NCH_3 2.14, D, J=7, 2Hz ^e	-9.5	-0.62 ^d 2.13, D, J=7, 2Hz ^e	-10.4	-0.40 ^d - a)	-f)	- -	- -
LiBMe_4 (Nebenprodukt)	BCH_3 -0.50 (0.8) ^g	-20.5	-0.62 ^d	-19.9	-0.43 (0.9) ^d	-20.9	-	-
$(\text{MeBNMe})_3$	BCH_3 0.47 (0.2) ^g NCH_3 2.88 (0.2) ^g	36.7 ^g	- -	-	- -	-	- -	- -

a) Signale der NCH_3 -Protonen kollabieren z.T. mit denen der Methylenprotonen des Lösungsmittels, eine Aufspaltung ist daher nicht meßbar.

b) Teil des H-N-Signals durch Lösungsmittelpeak verdeckt (ca. 3.8 ppm).

c) breite Peaks, die Seitenbanden der Signale bei -10 und -20 ppm enthalten.

d) breite Signale, Zwischenprodukt und Nebenprodukt lassen sich nicht getrennt zuordnen, unsichere Integrationswerte.

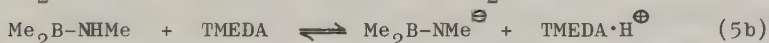
e) Dublett rührt von $^3\text{J}_{\text{H,HCN}}$ her (s.u.)

f) Das Signal wird möglicherweise vom Seitenband des Hauptprodukts vollständig verdeckt.

g) Die Werte stammen von Versuch 10.

Ein Strich steht für ein nicht auftretendes Signal.

Die rasche und quantitative Metallierung von 1 nach (1) in TMEDA ist auf das Solvat MeLi-TMEDA zurückzuführen. Ein analoger Chelatkomplex dieses Typs, $^n\text{BuLi} \cdot \text{TMEDA}$, der monomer und nur in Kohlenwasserstoffen stabil ist, hat sich als hochreaktives und selektives Metallierungsreagens erwiesen⁵²⁻⁵⁹). Die Anwendung von TMEDA als Komplexligand hat sich in jüngster Zeit sogar auf Natrium und Kalium ausgedehnt⁶⁰). MeLi-TMEDA hat sicher ähnlich gute Eigenschaften wie $^n\text{BuLi} \cdot \text{TMEDA}$. Da TMEDA stark basisch ist, könnte es mit 1 ein Addukt bilden. Jedoch unterscheiden sich die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von 1 ohne oder in anderen Lösungsmitteln nur innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung vom Wert in TMEDA, so daß es für ein der Metallierung vorgelagertes Gleichgewicht (5a) keine Anzeichen gibt.



Die $^3\text{J}_{\text{HNCH}}$ -Kopplung des N-CH₃-Signals von 1 in TMEDA wird zwar durch einen Lösungsmittelpeak verdeckt, ist aber keinesfalls mehr von derselben Größe wie in Et₂O und THF.

Die N-H-Resonanz zeigt sich auch in TMEDA als breiter Berg, aber zu höherem Feld verschoben. Die $\nu\text{-NH}$ -Bande von 1 im Schwingungsspektrum bei 3430 cm⁻¹ verschiebt sich in Et₂O nach 3390 cm⁻¹, in THF sogar vollständig nach 3385 cm⁻¹, wie Abb.4 zeigt. In NEt₃ und TMEDA verursachen die N-H-Base-Brücken sogar einen Shift nach 3305 cm⁻¹, wobei die Signalintensitäten stärkere Assoziationen in TMEDA indizieren.

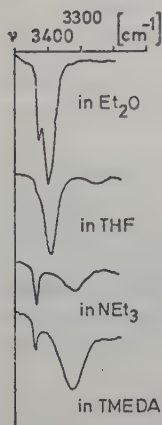
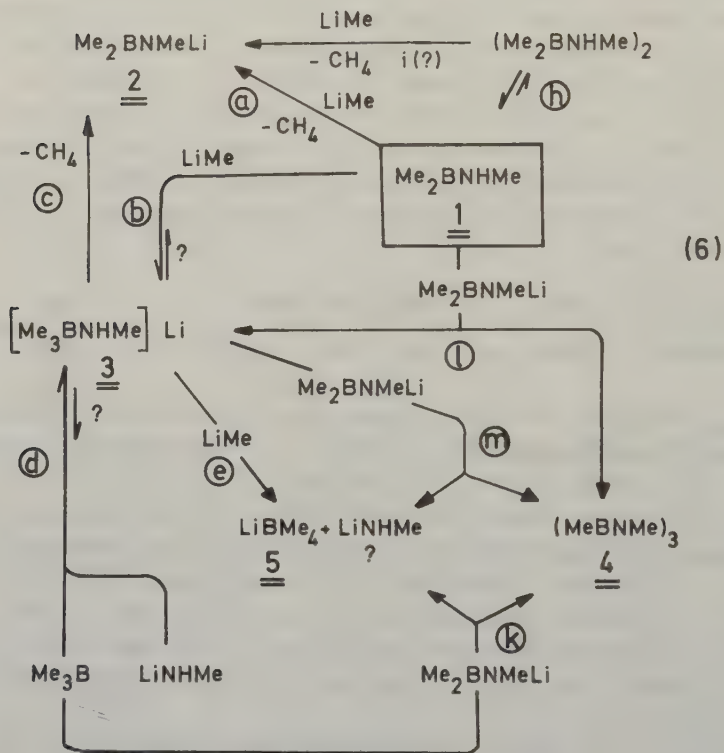


Abb.4: IR-Spektren von 1 in Et₂O, THF, NEt₃ und TMEDA (3500-3200 cm⁻¹)

Somit sollte eine Lockerung des Aminwasserstoffs in 1 im Sinne von (5b) den Angriff des Lithiumalkyls zusätzlich erleichtern.

Nach den bisher vorgestellten Ergebnissen laufen in Et₂O, THF und NEt₃ offenkundig mehrere Reaktionen nebeneinander ab. Einige bewiesene sowie einige plausible Möglichkeiten sind in der Übersicht (6) zusammengefaßt. (Beweise für

die Reaktionen (6l) und (6m) werden erst in Kapitel 1.1.2 angeführt):

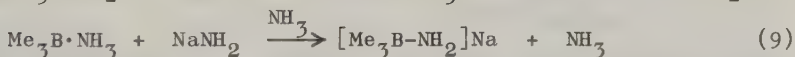
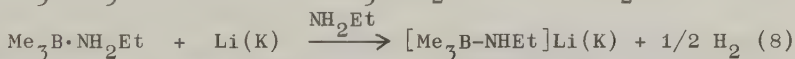
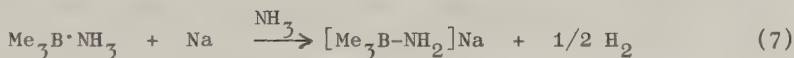


Der Weg (6a) hat in THF einen wesentlicheren Anteil an der Gesamtreaktion, da hier im Gegensatz zu Et_2O und NEt_3 schon bei -78° größere Methanmengen (60 gegenüber 13 bzw. 9%) entstehen, 3 dage-

gen bei dieser Temperatur noch kaum Methan eliminiert^{*}. Gleichzeitig mit Reaktion (6a) wird LiMe nach (6b) an 1 addiert, danach folgt eine langsame β -Eliminierung von Methan nach (6c).

Die Literatur enthält einige zu 2 analoge Metallamid-Bor-trimethyl-Addukte. Wird z.B. Bor-trimethyl in flüssigem Ammoniak oder Äthylamin mit Alkalimetallen behandelt, so entwickelt sich, z.B. nach (7) und (8), Wasserstoff⁶¹⁾.

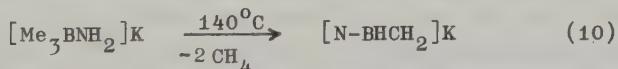
Das gleiche Salz, das gemäß (7) entsteht, ist auch das Produkt bei der Umsetzung von Natriumamid mit $\text{Me}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ in flüssigem Ammoniak (9)⁶¹⁾.



Die nach (8) entstandenen Salze setzen sehr langsam Methan frei - die Lithiumverbindung sogar schon bei -33°C .

Die entstehenden Zersetzungsprodukte wurden jedoch nicht untersucht.

Holliday und Thompson⁶²⁾ beobachteten beim Erhitzen des Kaliumsalzes $[\text{Me}_3\text{BNH}_2]\text{K}$ eine Entwicklung von zwei Äquivalenten Methan und formulierten als Zwischenstufe ein N-Kaliumaminodimethylboran.



Das Ausgangsmaterial verliert aber auch schon bei Raumtemperatur langsam Methan.

Auch Köster erwähnt Ethan-Entwicklung bei der Reaktion von Bor-triethyl mit Natriumamid in Gegenwart von Pivalinsäure⁶³⁾.

Die thermische Stabilität der Metallamid-Bor-trimethyl-Addukte ist aufgrund der negativen (Partial-)Ladung der Bor-Stickstoffgruppierung deutlich niedriger als die der Ammoniak- und Amin-Bor-tri-

^{*} Der Anteil (6a) könnte exakt durch Umsetzung mit $^{13}\text{CH}_3\text{Li}$ festgelegt werden. Der massenspektroskopisch bestimmte Anteil $^{13}\text{CH}_4$ zwischen 33,3 und 100% muß dann auf dem Weg (6a) entstanden sein.

methyl-Additionsverbindungen^{64,65}). Da der Zersetzungspunkt der Lithiumsalze, wie 3 oder die nach 8 erhaltenen Produkte, offenbar noch den der Natrium- und Kaliumderivate unterschreitet, kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß dies daran liegt, daß z.B. 3 in Umkehrung der Reaktion (6b) sehr langsam LiMe abgespalten, und die Produkte schließlich nach (6a) abreagieren*.

Das mögliche Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht (6h) und eine Reaktion (6i) spielen höchstens eine untergeordnete Rolle, da es keinen signifikanten Unterschied in den Reaktionsraten macht, ob man ein bei -25°C gelagertes, also ein Edukt mit deutlichem Anteil an dimerem 1 einsetzt, oder ein bei Raumtemperatur gelagertes.

1.1.1.3 Nebenreaktionen

Nicht völlig geklärt sind die Vorgänge, die zum Nebenprodukt LiMe₄ führen. Sein Anteil im Produktgemisch übersteigt gewöhnlich nicht 15% und ist allem Anschein nach kaum abhängig von den Reaktionsbedingungen, wie Konzentrationen und Temperatur in einem bestimmten Lösungsmittel**.

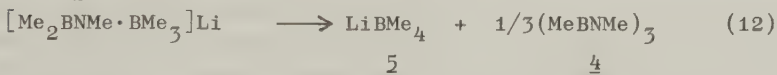
Die Bildung von LiMe₄ wird durch einen LiMe-Überschuß weder beschleunigt noch merklich verstärkt***. In Konkurrenz zur Bildung von 2 nach (6b,c) führt eine weitere langsame Addition von LiMe an 3 zur Spaltung der B-N-Bindung (6e). Ein vorgeschaltetes Gleichgewicht (6d) und die Entstehung von LiMe₄ aus BMe₃ und LiMe (6f) können nicht ausgeschlossen werden. Beide Wege erklären, weshalb die Methanausbeute 90% nicht überschreitet. Dieser "Mehrverbrauch" an LiMe hat bei einem 1:1-Umsatz aber auch zur Folge, daß unverbrauchtes 1 vorliegen muß, was jedoch in keinem Fall beobachtet werden konnte. Die Ergebnisse zweier weiterer Versuche erklären diesen Befund.

* Aufgrund der größeren Polarität der Metall-Kohlenstoffbindung und der daraus resultierenden geringeren Bildungstendenz der Metallmethyle ist dieser Weg bei den Natrium- und Kaliumsalzen noch unwahrscheinlicher.

** Systematische Untersuchungen hierzu wurden jedoch nicht durchgeführt.

*** Ein Versuch, bei dem 1 langsam in die äquivalente Menge LiMe-Lösung getropft wurde, hatte keine Steigerung des LiMe₄-Anteils zur Folge (Vers.Nr.10). Auch die Zugabe von LiMe-Lösung zu einer konz.Etherlösung von 3 ergab keine schnelle Bildung von LiMe₄.

Aus 2 und BMe_3 nach (11) quantitativ gebildetes $[\text{Me}_3\text{B-NMeBMe}_2]\text{Li}$ zersetzt sich oberhalb von -20°C rasch nach (12) zu LiBMe_4 5 und Hexamethylborazin 4 (Vers.Nr. 11).



Es wäre also denkbar, daß gebildetes 2 aus dem möglichen Gleichgewicht (6d) BMe_3 abfängt und nach (6k) 4 und 5 entstehen. Dabei wird nur 2 verbraucht, LiMe bleibt vollständig für die Lithiierung nach (6a,b) erhalten.

Außerdem läßt sich zeigen, daß LiBMe_4 durchaus auf dem Wege (6e) entstehen kann, weil unverbrauchtes 1 eine andere Reaktion eingehen kann:

1:1-Gemische von 1 und 2 in Et_2O führen nämlich langsam aber quantitativ zu 3 und 4 (61). 3 zerfällt dann noch langsamer nach (6c) in 2 und Methan (Vers.Nr.12). Abb.5 zeigt NMR-Spektren kurz nach Reaktionsbeginn.

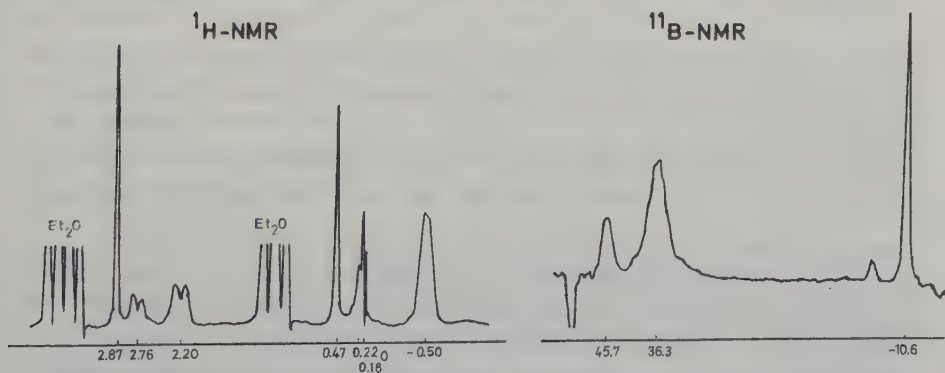
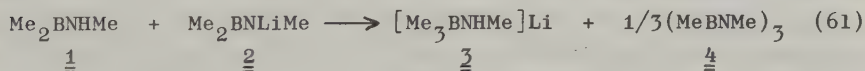


Abb.5: NMR-Spektren der Reaktion (61)

Diese überraschende Reaktion, bei der 2 als LiMe-Überträger wirkt*, erhärtet die Plausibilität der kombinierten Reaktionen (6e)+(61). In der Tat werden die B-CH₃-PMR-Signale des Borazins 4 und von 5 im Verhältnis 1:4 bei den Umsetzungen nach (1) in Et₂O und NEt₃ beobachtet.

4 und 5 entstehen aber auch bei der Zersetzung von 3 nach (6c) in einem frühen Stadium. Der Anteil bleibt aber bis zum Ende der Reaktion konstant klein. Die Bildungstendenz sinkt offenbar mit der Konzentration an 3.

Unter Berücksichtigung dieser Resultate erscheinen Geislers Interpretationen⁴¹⁾ und die Ergebnisse Vahrenkamps⁵⁰⁾ in neuem Licht. Bei der Umsetzung von 1 mit LiMe und Me₂BBr entstanden nämlich beträchtliche Mengen BMe₃. Auch nach der Metallierung von Et₂B-NHMe mit LiMe und Zugabe von Et₂BCl konnte (Et₂B)₂NMe nur in weniger als 10% Ausbeute isoliert werden; über ein Drittel des eingesetzten Aminoborans ließ sich zurückgewinnen. Geisler erklärt dies durch die Bildung des Tetraalkylborates. Die Entwicklung von BMe₃ schreibt er der Reaktion von LiBMe₄ mit Me₂BBr zu. Nach den nun vorliegenden Ergebnissen erscheint es aber wahrscheinlicher, daß beides zum größten Teil auf den Angriff des Dialkylborhalogenids auf die langlebigen Zwischenprodukte 3 und [Et₂MeB-NHMe]Li zurückzuführen ist. Hierbei sollten LiHal, Trialkylbor und R₂B-NHMe nach (13) entstehen:



Neben LiBMe₄ sollte in den Nebenreaktionen (6e, k,m) ein Lithiumamid gebildet werden. Eine Suche nach dem Stickstoffbruchstück unterblieb.

Eine Abstufung der Reaktionsrate für die Umsetzung nach (1) bewirken die Lösungsmittel Et₂O, THF und NEt₃ aus mehreren Gründen.

Eine der Ursachen beruht vermutlich auf der geringen, jedoch unterschiedlichen Solvatisierung des Aminoborans 1 (D → BMe₂-NHMe). Mit steigender Basizität des Lösungsmittels wird das Boratom weniger acid. Dessen Konkurrenz um den Organylrest wird ge-

* Ein Mechanismus für diese Reaktion kann noch nicht vorgeschlagen werden. Eine mögliche Vorstufe, anhand der Reaktion 61 plausibel erklärt werden kann, ist in Abb.6b skizziert.

schwächt; der Anteil an direkter Lithiierung sollte ansteigen (6a), je basischer das Lösungsmittel ist.

Die sehr langsame Methaneliminierung in NEt_3 widerspricht dieser Theorie nicht, wenn man sterische Effekte mit berücksichtigt. NEt_3 kann sich dem Boratom nicht hinreichend nähern, um seinen Lewis-Säure-Charakter so zu schwächen wie vor allem THF. Die Einschränkung der Donorwirkung durch sterische Hinderung wird deutlich durch einen Stabilitätsvergleich mit entsprechenden $\text{Me}_3\text{B-NR}_3$ -Addukten^{57,64-66}) dokumentiert. Ein Komplex $\text{Me}_3\text{B-NEt}_3$ ist instabil.

Ein Hinweis darauf, daß die Solvatisierung in den drei Lösungsmitteln trotz unterschiedlicher Basizität nicht sehr differenziert und zudem nicht sehr stark ist, gibt die NMR-Spektroskopie.

1 hat in Et_2O , THF, NEt_3 und auch in Pentan etwa die gleichen $\delta^{11}\text{B}$ -Werte (vgl. Tab.2).

Ungleich stärker ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Aktivierung der N-H-Bindung durch Brückenbindungen (siehe 1.1.1.2, S.12). Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Metallierungsmittel ist von großer Bedeutung. Der Carbanioncharakter des Organylrestes wächst mit der Basizität des Lösungsmittels an, ja, er kann überhaupt erst durch eine Base entstehen^{56,57,71}). Die Metallierung sollte demzufolge durch eine stärkere Base thermodynamisch und kinetisch begünstigt und erleichtert werden. In NEt_3 aber verläuft die Methanentwicklung besonders langsam, ein scheinbarer Widerspruch.

Der entscheidende Effekt kommt der Beeinflussung der Assoziation des Metallorganyls zu. In starken Basen wie NEt_3 dissoziiert hexameres LiEt nach T.L.Brown^{56,67}) zu reaktiveren und zugleich sterisch weniger anspruchsvollen monomeren und dimeren Basenaddukten*. Von LiMe und auch von Li^nBu ist bekannt, daß sie in Et_2O und THF wie im Feststoff tetramer vorliegen^{56,57,68}), dies wurde auch für NEt_3 festgestellt⁷²).

Für die Lithiierung von 1 bedeutet dies: Falls in NEt_3 kleinere und reaktivere Metallorganyleinheiten auftreten, addieren diese besonders leicht am Aminoboran, zumal das Boratom durch NEt_3 kaum ab-

* Beispielsweise verhalten sich die Reaktionsordnungen bei der Ethylierung von $^s\text{BuLi}$ in Et_2O bzw. NEt_3 wie 1:2 bezogen auf $(\text{RLi})_4$ ⁷³), d.h. NEt_3 solvatisiert ein dimeres Teilchen⁵⁶).

geschirmt wird. Reaktion (6b) läuft dann (6a) den Rang ab.

Es wurden keine Versuche unternommen zu klären, ob LiMe in Et₂O, THF oder NEt₃ als tetrameres reagiert, oder ob der Reaktion eine Dissoziation unmittelbar vorausgeht.

$(RLi)_4 \rightleftharpoons 4 RLi$; $RLi + \frac{1}{2} \longrightarrow$, Es gibt Hinweise für Prozesse dieser
 oder $(RLi)_4 \rightleftharpoons 2(RLi)_2$; $(RLi)_2 + \frac{1}{2} \longrightarrow$, Art^{56,57}, diese wären jedoch nur re-
 oder $(RLi)_4 + \frac{1}{2} \longrightarrow$, levant, wenn sie schneller ablaufen
 oder $(RLi)_4 \rightleftharpoons R^+ + R_3Li_4^-$; $R^+ + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \longrightarrow$, würden als (1).

Eine Erklärung der Assoziation und des Reaktionsverhaltens von Lithiumalkylen ist nur unter Annahme einer Vielzahl von empfindlichen Gleichgewichten^{67,68,71-77} möglich. Aber selbst unter dieser Voraussetzung bleiben Widersprüche. Wenn man weiter bedenkt, daß letztlich die Struktur des Übergangszustandes und weniger die der Ausgangsspezies oder gar die des überwiegend vorliegenden Teilchens maßgeblich ist, scheint es geboten, von weitergehenden Interpretationen ohne weitere umfangreiche Untersuchungen Abstand zu nehmen.

1.1.2 Reaktionen mit Phenyl-, n-Butyl- und tert.-Butyllithium

Nach den Ergebnissen von Reaktion (6) war zu erwarten, daß der Ersatz von MeLi durch andere Organolithium-Verbindungen ebenfalls die Produktverteilung beeinflussen sollte. Die Überprüfung mit LiPh, LiⁿBu und Li^tBu bestätigte diese Voraussage*.

Aus LiPh und $\frac{1}{2}$ in Et₂O entsteht Benzol und $\frac{2}{2}$. Ein Dublett im ¹H-NMR-Spektrum des Produktgemisches bei 2.24 ppm und ein breites Singulett bei -0.20 ppm, sowie ein scharfes Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei -9.3 ppm lassen auf eine Spezies [Me₂PhB-NHMe]Li analog zu $\frac{3}{2}$ schließen. In untergeordnetem Maße bildet sich auch Hexamethylborazin $\frac{4}{2}$ und ein weiteres nicht identifiziertes Borat mit einem breiten ¹H-NMR-Signal bei -0.48 ppm. Das zugehörige ¹¹B-Resonanzsignal konnte nicht aufgefunden werden (Übersättigung?). Die aus ¹H-NMR-Spektren ermittelte Ausbeute an $\frac{2}{2}$ betrug etwa 50%.

Auch mit LiⁿBu im Hexan/Pentan entsteht $\frac{2}{2}$ in etwa 60 proz. Ausbeute. Ein breites Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum des in Et₂O gelösten Feststoffes bei -19.8 ppm zeigt die Bildung von gemischten Lithiumtetraalkylboraten als Nebenprodukte an.

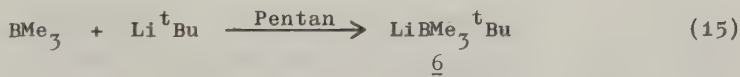
^tBuLi ist das nucleophilste und gleichzeitig sterisch anspruchsvollste der eingesetzten Lithiumorganyle. Gemäß Reaktion (14) liefert es in Et₂O über 80% $\frac{2}{2}$.

* Um Zwischenprodukte aus den Spektren identifizieren zu können, wurden die Reaktionslösungen schon in frühem Stadium stark eingeeengt. Bei schonenderer Durchführung lassen sich die Ausbeuten sicherlich noch steigern.



Ein nur einige Stunden lang beobachtbares Signal bei -10.4 ppm im ^{11}B -NMR könnte einem $\underline{\underline{2}}$ -analogen Komplex $[\text{Me}_2{}^t\text{BuBNHMe}]\text{Li}$ zuzuordnen sein. Wahrscheinlicher ist sein Ursprung von $\underline{\underline{2}}$ selbst, das gemäß (61) entsteht, denn es findet sich im ^1H -NMR-Spektrum kein ${}^t\text{Bu}$ -Signal, wohl aber das von LiBMe_4 $\underline{\underline{5}}$, das nach (6m) entstanden sein muß.

Im Gegensatz zur Reaktion (14) in Et_2O fällt in Pentan unmittelbar solvutfreies, feinkristallines $\text{Me}_2\text{B-NMeLi}$ $\underline{\underline{2}}$ in mehr als 90 proz. Ausbeute an. Nebenprodukte sind $\underline{\underline{4}}$ sowie ein Borat der Zusammensetzung $\text{LiBMe}_3{}^t\text{Bu}$. Die Identität dieses Tetraorganylborats ist durch NMR-Vergleich mit einer nach (15) dargestellten Spezies bewiesen (Vers.Nr.17).

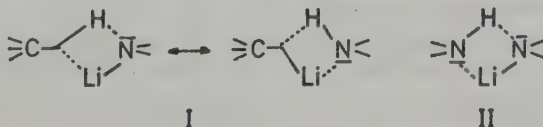


^1H -NMR: +0.62(1) ppm -0.60(1) ppm

^{11}B -NMR: -17,5 ppm

1.1.3 Reaktion mit N-Lithio-Hexamethyldisilazan

In der organischen Chemie erfreut sich die Metallierung mit Lithiumamiden großer Beliebtheit. Obwohl Lithiumamide schwächere Basen sind als lithiumorganische Verbindungen, metallieren sie rascher. Als Ursache dafür wird die Ausbildung eines energetisch günstigen viergliedrigen Mehrzentren-Übergangszustandes I angesehen⁶⁹⁾.

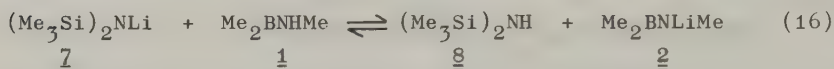


Bei der Metallierung von N-H-Aminoborane mit Lithiumorganylen kann bei einer direkten Reaktion (analog 6a), wie sie neben der Addition-Eliminierung (analog 6b,c) beobachtet wird, der gleiche günstige Übergangszustand I durchschritten werden.

Für eine Lithiierung mit einem Lithiumamid kann hingegen ein viergliedriger Übergangszustand postuliert werden, der durch die beiden Stickstoff-"lone-pairs" energetisch noch "tiefer" liegen sollte als der Mehrzentrenzustand I.

Im Falle des N-Lithio-Hexamethyldisilazans kommt als weiterer günstiger Umstand hinzu, daß die beiden raumerfüllenden Trimethylsilylgruppen den Additions-Eliminierungs-Prozeß weitgehend unterbinden sollten. Auch dies sollte beschleunigend auf die Metallierung wirken.

Mit diesen Überlegungen zur Kinetik ist natürlich nichts über die Lage des Gleichgewichts in (16) ausgesagt, das



im wesentlichen durch die relativen Basizitäten bestimmt sein sollte.

Die Ergebnisse von Reaktionen nach (16) in Pentan, Benzol und Et₂O zeigen, daß keine Lithiierung von 1 mit 7 stattfindet. Äquivalente Mengen von 2 und 8 reagieren hingegen rasch und fast quantitativ zu 1 und 7. Also ist 2 eine stärkere Base als 7, und 8 ist acider als 1.

Dennoch erfolgt innerhalb von Wochen, beim Erhitzen innerhalb von Stunden, eine Reaktion zwischen 1 und 7. Die Produkte sind Hexamethylborazin 4, wenig Disilazan 8, sowie Methan* neben unverändertem 7. Dieses wandelt sogar einen großen Überschuß von 1 in das Borazin um und kann wieder zurückgewonnen werden. Der Mechanismus, nach dem dies geschieht, ist noch ungeklärt, könnte aber derselbe wie für Reaktion (61) sein, wenn man annimmt, daß 1 mit nach (16) und dann auch nach (6c) gebildeten geringen Mengen 2 nach (61) abreagiert.

* massenspektroskopisch identifiziert.

Die in Abb.6 skizzierten Reaktionsstufen stellen plausible Vorschläge dar.

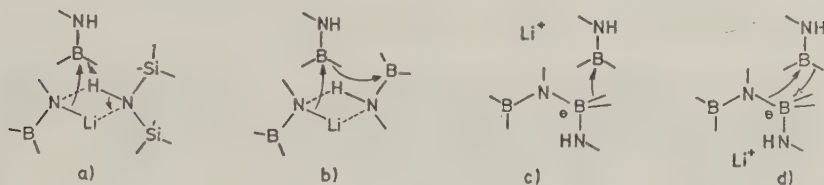


Abb.6: Mögliche Startschritte für die Reaktionen 1 mit 7 und für Reaktion (61)

In 6a und 6b wird die Lewisäure Li^+ formal von einer Bor-Lewisäure verdrängt analog (2) und (11), in 6b wird die Methylgruppe auf ein anderes Boratom übertragen, während sie in 6a die Gruppierung mit dem Aminwasserstoff als Methan verläßt. 6c und 6d beschreiben die Möglichkeiten für die Methylgruppenübertragung zu 2.

Nicht auszuschließen sind jedoch kompliziertere oligomolekulare Zustände oder ein der Reaktion vorgelagertes Gleichgewicht, bei dem 2 in geringem Maße in LiMe und (formal) Dimethylborazin dissoziiert. Ersteres wirkt dann lithierend, das zweite trimerisiert rasch zu 4.

1.1.4 N-Lithio-methylamino-dimethylboran

1.1.4.1 Darstellung

N-Lithio-methylamino-dimethylboran 2 ist somit aus 1 und Li^tBu in Pentan bzw. aus LiMe in TMEDA in hoher Ausbeute und Reinheit darstellbar.

$\text{Me}_2\text{B-NMeLi} \cdot \text{Solv}$

Solv = - 2a
Solv = 1 TMEDA 2b

2b kristallisiert aus Et_2O und überschüssigem TMEDA bei -20° in klaren, farblosen Kristallen. Die Verbindung löst sich in Ethern und Benzol, schlechter in Hexan* und läßt sich aus Hexan/TMEDA 5:1 umkristallisieren. Die analysenreine Verbindung hat keinen definierten Festpunkt und zersetzt sich beim Sublimationsversuch.

* Ein Erwärmen der Hexanlösungen auf über 60°C ist zu vermeiden.

Nach kryoskopischen Molmassenbestimmungen liegt 2c in sehr verdünnter benzolischer Lösung monomer vor, neigt aber bei steigenden Konzentrationen schnell zur Assoziation.

2a fällt als farbloses, feinkristallines, pyrophores Pulver in guter Reinheit an*. Es läßt sich weder umkristallisieren noch sublimieren**. In Ethern löst sich 2a schwach exotherm.

1.1.4.2 Massenspektren

Wird festes 2b direkt vor die Ionenquelle gebracht, dann können Massenspektren erhalten werden. Diese sind stark abhängig von Temperatur und Ionisierungsenergie.

Während bei 120°C/70 eV vor allem die Bruchstücke Me_2B^+ , Me_3B^+ und $\text{MeB}=\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{Me}^+$ dominieren, ist bei 175°C/15 eV $\text{Me}_2\text{B}-\text{NMeLi}_2^+$ (siehe Abb.7) das Hauptbruchstück, außerdem tritt $(\text{Me}_2\text{B}-\text{NMe})_2\text{Li}_3^+$ auf.

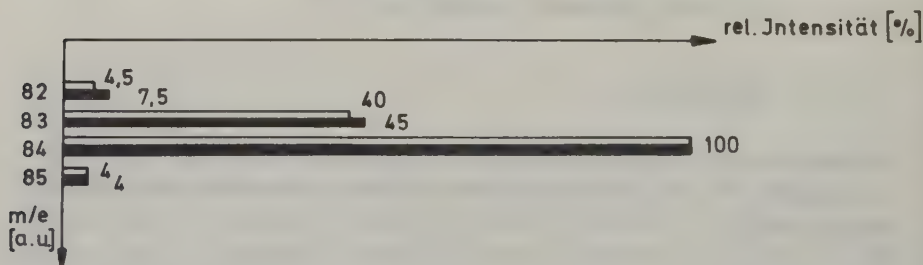


Abb.7: Gefundenes (■) und berechnetes (□) Isotopenmuster für ein Fragment $\text{Me}_2\text{BNMeLi}_2$

Man darf annehmen, daß 2b mindestens trimer vorliegt, das Nichtauftreten eines M^+ -Peaks oder eines Peaks für $(\text{Me}_2\text{BNMe})_3\text{Li}_4^+$ erklärt sich aus sehr niedrigen Auftretensenergien*** der kleineren Bruchstücke. Man findet Analoges ja auch bei Lithiumalkylen⁷⁰⁾.

* Die analytische Reinheit von 2a hängt stark von der Qualität der verwendeten Li^tBu -Lösung ab.

** Bei 170°C Badtemperatur "staubt" im HV ein farbloses Pulver in eine gekühlte Falle. Das "Sublimat" zeigt die NMR-Signale von 2, ist nicht mehr pyrophor und nicht mehr "resublimierbar".

*** Diese wurden aus technischen Gründen nicht näher bestimmt.

1.1.4.3 Schwingungsspektren

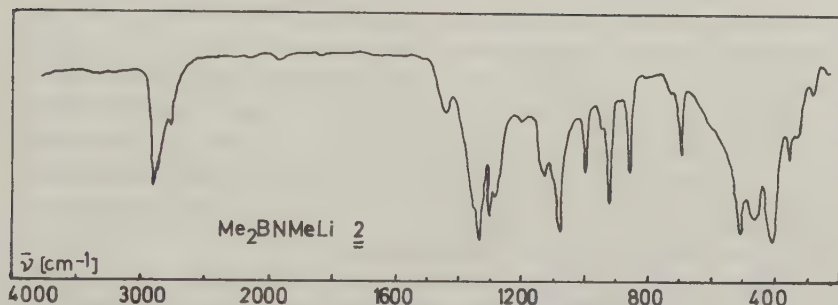


Abb.8: Schwingungsspektrum von 2a

Die komplexe Bandenstruktur im langwelligen Bereich des IR-Spektrums von 2a (Abb.8) zwischen 500 und 300 cm^{-1} , dem Erwartungsbereich der ν_{LiN} -Schwingungen⁽¹¹⁹⁾, weist auch auf eine höhere Aggregation hin.

IR-Spektren der aus Et_2O , THF oder NEt_3 gewonnenen und längere Zeit im HV getrockneten Feststoffe zeigen u.a. die für 2a charakteristischen Banden zwischen 1100 und 300 cm^{-1} und belegen damit, daß sie im Hochvakuum desolvatisiert wurden.

2b unterscheidet sich im niederfrequenten Teil des Spektrums deutlich von 2a. Auch hier findet sich eine ganze Serie von Banden, wie folgender Vergleich zeigt:

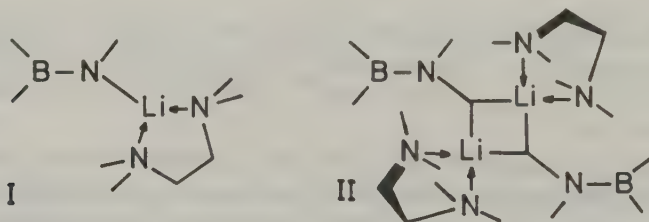
2a	: 510(s)	455(m)	405(s)	345(m)	[cm^{-1}]
2b	: 590(m)	522(s)	445(s)	380(m)	330(m) [cm^{-1}]
"MeLi-TMEDA"	: 515(sh.)	475(s)	400(sh.)	325(m)	[cm^{-1}]
LiNHMe	: 580(w)	480(s-breit)			[cm^{-1}]
<u>1</u> bzw. TMEDA	: keine Absorptionen < 700 cm^{-1}				[cm^{-1}]

Die Schwingungen der Li-TMEDA-Bindungen kommen in 2b natürlich hinzu und wahrscheinlich liegt auch das Li-Gerüst gegenüber 2b verändert vor.

1.1.4.4 Zur Struktur

Nach der Kryoskopie liegt 2b in ca. 0,02 m benzolischer Lösung monomer vor, aber es werden schon bei Konzentrationen ab 0.08 m assoziative Kräfte zwischen den sicher polaren monomeren Einheiten wirksam, ohne daß jedoch ein definierter Assoziationsgrad angegeben werden kann. Im Feststoff könnte sowohl monomeres I als auch ein dimeres II mit tetrakoordiniertem Lithium vorliegen. Die Elementarzellen- und Raumgruppenbestimmung (siehe Teil B.3) läßt diese beiden Möglichkeiten zu.

Monomere TMEDA-komplexierte Lithiumverbindungen wurden röntgenographisch bisher nur bei Anionen mit delokalasierbarer Ladung gefunden⁷⁸⁾ z.B. Indenyllithium-TMEDA⁷⁹⁾, Triphenylmethyl-Li-TMEDA⁸⁰⁾ und Benzylolithium-(Chinacelin)₂⁸¹⁾. "Dimer" hieß der Befund beim Bicyclo [1,1,0] butan-1-yl-lithium-TMEDA⁸²⁾, mit einer Struktur analog II.



MS-spektroskopischen Befunden zufolge liegt 2b als Feststoff in einem Assoziationsgrad höher als zwei vor. Befunde bei Alkyl-lithium legen nahe, daß der Unterschied in der freien Energie zwischen einem Tetrameren und einem Hexameren nicht groß ist, und die Lage des Gleichgewichts zwischen beiden stark vom Raumanspruch der Alkylgruppen, vom Lösungsmittel (Benzol, Cyclohexan) und von der Konzentration abhängt⁷⁴⁾.

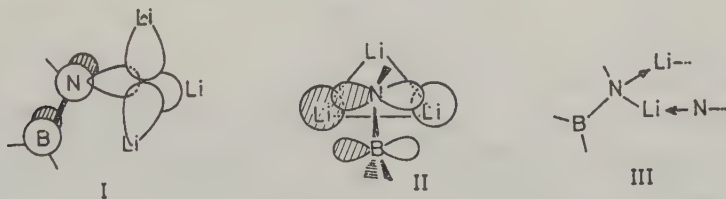
Analoge Untersuchungen waren bei 2a nicht möglich, einmal wegen des mikrokristallinen Habitus, zum anderen wegen totaler Unlöslichkeit in unpolaren, nichtbasischen Lösungsmitteln.

Beispiele für tetramere Strukturen sind MeLi, ^tBuLi und EtLi im Feststoff⁵⁶⁾, für hexamere: EtLi im Gas^{70,83)} und festes Me₃SiLi⁸⁴⁾. Ein Ringtrimeres bildet (Me₃Si)₂NLi im Feststoff⁶⁵⁾.

(Me₃Si)₂NLi geht in Xylol in ein Dimeres über und addiert 1 Äquivalent Äther⁸⁶⁾. Von (MeLi)₄⁷⁶⁾ und (^tBuLi)₄⁸⁷⁾ wurde früher ein Abbau zu Dimeren in Et₂O, THF oder NEt₃ vermutet, spätere Arbeiten zeigten, daß der Li₄-Tetraeder erhalten bleibt und nur peripher solvatisiert wird^{68,72-74)}. ⁷Li-¹³C-NMR-Arbeiten^{72,78,89)} haben sich

mit dem Li_4 -Tetraeder beschäftigt und kommen unter anderem zu dem Schluß, daß das Lithium gegenüber der monomeren Einheit wesentlich weniger elektropositiv ist und die LiC-Bindung praktisch kovalent ist. CNDO-SCF-Rechnungen ergeben das gleiche Resultat⁹⁰⁾. Neuere "ab initio"-Rechnungen behaupten jedoch genau das Gegenteil⁹¹⁾.

Auf jeden Fall stellt jedoch der Li_4 -Tetraeder eine stabilere Struktureinheit dar, als das Etheraddukt eines Dimeren oder Monomeren, die erst durch starke Basen wie TMEDA abgebaut wird⁷²⁾. Es kann auch für 2a angenommen werden, daß eine Li_4 -Tetraeder-einheit existiert, die auch in Et_2O , THF bzw. NEt_3 erhalten bleibt* und hier nur peripher solvatisiert wird. Abgesehen davon, daß auch $(\text{LiMe})_4$ aus Et_2O im HV solvutfrei zu gewinnen ist, kann bei 2 die Abspaltung der Solvatsphäre noch erleichtert werden dadurch, daß die BN- π -Bindungen den Li-Tetraeder koordinativ zusätzlich absättigen können durch Überlappung mit einer geeigneten, symmetriegerechten Bahnfunktion der Tetraederfläche, wie es in der folgenden Skizze II angedeutet ist:



Einer Mehrzentrenbindung im Sinne von I muß der Vorzug gegeben werden gegenüber einer Beschreibung als Assoziat über das freie Elektronenpaar am Stickstoff III, da hier die BN- π -Wechselwirkung verloren ginge. Eine Entschirmung des Boratoms wird jedoch in NMR-Spektren nicht beobachtet.

* Einen Nachweis darüber analog $^n\text{BuLi}$ ⁷⁴⁾ zu führen, war aus apparativen Gründen nicht möglich (^7Li -NMR).

1.1.4.5 NMR-Spektren

Der Einfluß des Li_4 -Tetraeders bzw. der TMEDA-Li-Gruppe sollte auch in ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren zu erkennen sein. Tabelle 3 enthält die Meßwerte.

$\delta^1\text{H-NMR}$						$\delta^{11}\text{B-NMR}$ [ppm]
Verbindung	B- CH_2	N- CH_2	NCH ₂ TMEDA	N- CH_2	LiCH ₂	
<u>2a</u> in Et_2O	0.15 (2)	2.82 (1)	-	-	-	44.6
<u>2b</u> in Et_2O	0.14 0.19 (6)	2.65 (5)	2.32 (4)	2.18 (12)	-	44.4
<u>2b</u> in Hexan	0.13 0.16	2.88	2.30	2.13	-	44.7
<u>2b</u> in Benzol	0.53 0.67	3.13	1.94	1.97	-	45.0
z. Vgl.						
<u>1</u> in Et_2O	0.18	2.65 D, $J_{\text{HNCH}}=6\text{Hz}$	-	-	-	45.7
<u>1</u> in Pentan	0.22	2.67 D, $J_{\text{HNCH}}=4\text{Hz}$	-	-	-	45.7
<u>1</u> in Benzol	0.30	2.46 D, $J_{\text{HNCH}}=5\text{Hz}$	-	-	-	45.0
MeLi·TMEDA in Et_2O	-	-	2.33 (4)	2.16 (12)	-1.43 (3)	-
MeLi·TMEDA in Benzol	-	-	2.16 (4)	2.13 (12)	-1.50 (3)	-
TMEDA -	-	-	2.29	2.11	-	-
TMEDA in Benzol	-	-	2.42	2.13	-	-
MeLi in Et_2O	-	-	-	-	-1.94	-

Tab. 3: ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten von 2a und 2b und von einigen Vergleichsverbindungen

Die $\delta^1\text{H}$ -Werte der CH_3 -B-Gruppen von 2a, 2b und 1 in Et_2O unterscheiden sich kaum, auch die ^{11}B -NMR-Signale haben etwa dieselbe Lage.

Die B-N- π -Wechselwirkung, auf deren Änderung die ^{11}B -Verschiebung empfindlich reagiert¹⁰⁰⁾, bleibt also durch die Lithiierung unbeeinflusst.

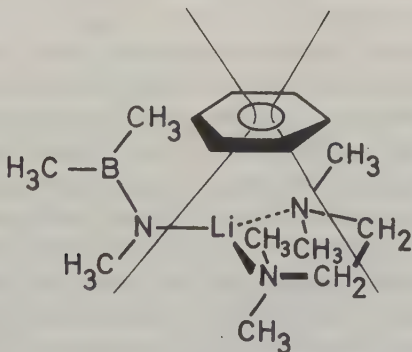
Die CH_3 -N-Protonen in 2a werden durch die Metallierung im Vergleich zu 1 tieffeldverschoben, ebenso der $\delta^{14}\text{N}$ -Wert von -282 ppm (1 o.LM.) nach -226 ppm (2a in Et_2O). Analoge Tieffeldverschiebungen finden sich auch bei den Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden¹¹⁰⁾: Es liegt nahe, ebenso wie bei diesen, Stickstoff-Metall-Mehrzentrenbindungen da-

für verantwortlich zu machen*.

Über die Ursachen der unterschiedlichen Verschiebungen der NCH_3 -Gruppe von 2b in Et_2O und Hexan ist nichts bekannt. In Betracht kommen Solvatations- und Assoziationsphänomene.

Die Signale des TMEDA in 2b liegen im Vergleich mit denen des freien Diamins bei etwas tieferem Feld entsprechend den Verhältnissen bei MeLi-TMEDA . Die positivierten N-Atome verursachen diesen Effekt.

In Benzol rücken die beiden TMEDA-Signale zusammen - wie bei MeLi-TMEDA auch, nicht aber beim freien Amin - und erfahren eine beträchtliche Hochfeldverschiebung. Die N-CH_3 - und B-CH_3 -Peaks sind dagegen stark tieffeldverschoben. Benzolringe, die sich mit ihren Zentren zum Lithiumatom orientieren, parallel zur Li-TMEDA -Ebene, könnten mit ihrem Anisotropiekegel dafür verantwortlich sein.



Die magnetische Nichtäquivalenz der beiden B-CH_3 -Gruppen von 2b wird durch Rotationshinderung an der B-N -Bindung hervorgerufen. Da eine Verstärkung der π -Wechselwirkung gegenüber 1 oder 2a auszuschließen ist (vgl. $\delta^{11}\text{B}$) kommen sterische Faktoren in Frage. Ein einfaches Molekülmodell lehrt, daß bei einer Rotation um die B-N -Bindung sich die Van der Waals-Sphären der Methyllwasserstoffe

* Die ^{13}C -Werte von $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ und CH_4 unterscheiden sich jedoch kaum. Ein beträchtlicher Tieffeldshift der Lithioverbindung gegenüber dem entsprechenden Kohlenwasserstoff wird dagegen bei Arylmethylolithium-Reagentien beobachtet. Der Effekt wird der sp^2 -Hybridisierung und Ladungsdelokalisierung zugeschrieben⁷²⁾.

von $\text{CH}_3\text{-B-}$ und $\text{TMEDA-CH}_3\text{-N-}$ Gruppen partiell durchdringen müssen, gleichgültig, ob sich die N-C-C-N -Ebene des TMEDAs parallel oder senkrecht zur B-N-Li -Ebene einstellt.

Die Koaleszenztemperatur von $\underline{2a}$ in Et_2O liegt zwischen 0° und -10°C , von $\underline{2b}$ in Et_2O bei etwa $+80^\circ\text{C}$. In Benzol hingegen ist $\Delta\delta$ bei $+120^\circ\text{C}$ immer noch so groß wie in Et_2O bei -30°C , nämlich 4.2 Hz. Eine Begründung hierfür kann nicht gegeben werden, sicherlich liegt die Ursache in bereits angesprochenen Assoziations- und Orientierungsphänomenen.

1.2. N-Lithiierung weiterer Aminodimethylborane^{111,113)}

1.2.1 Vorbemerkungen

Nachdem die Lithiierung von Monomethylamino-dimethylboran 1 weitgehend aufgeklärt war, sollte die Übertragbarkeit auf andere Monoaminoborane geprüft werden*.

Hierzu bot sich die Verbindung $\text{Me}_2\text{BNHSiMe}_3$ 2 an, da sowohl die Raumerfüllung der $\text{Me}_3\text{Si-}$ Gruppe wie auch deren positiv-induktiver Effekt die Lithiierung beeinflussen sollte. Zudem kann das erwartete Reaktionsprodukt $\text{Me}_2\text{BNLiSiMe}_3$, als Bindeglied zwischen Me_2BNMeLi 2 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ 7 wie dieses zum Ausgangspunkt einer ähnlich stark und vielfältig entwickelten Chemie werden⁹³⁻⁹⁷).

Als weitere Modellverbindungen schienen die Hydrazinoborane $\text{R}_n\text{B}(\text{NHNMe}_2)_{3-n}$ geeignet, da die stärker basische $\text{Me}_2\text{N-N-}$ Gruppe fähig ist, Lewis-Säuren zu addieren⁹⁸) (Beispiel: $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$ assoziiert in benzolischer Lösung in höheren Konzentrationen⁹⁹) und aufgrund ihres sterischen Effektes die Carbanionaddition am Boratom unterdrücken sollte. Die $\text{Me}_2\text{N-}$ Einheit im $\text{Me}_2\text{BNHNMe}_2$ 10 könnte außerdem sowohl die Rolle der Lösungsmittelbase bei der Lithiierung übernehmen, als auch die entstehende Lithiumverbindung intermolekular koordinativ stabilisieren.

Der entgegengesetzte Effekt müßte sich dann mit Diborylaminen $\text{R}_2\text{B-NH-BR}_2$ erzielen lassen. In diesen Verbindungen ist die π -Acidität der Boratome deutlich erhöht, wie die Tieffeldverschiebung in der ^{11}B -Kernresonanz zeigt³³). Metallierungsversuche Vahrenkamps⁵⁰⁾

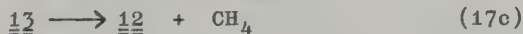
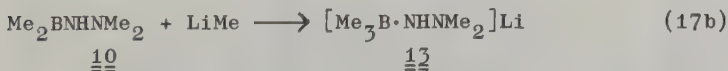
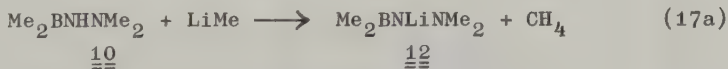
* Die Untersuchungen beschränkten sich auf Aminodimethylborane. Sicherlich nimmt auch der Ersatz der $\text{Me}_2\text{B-}$ Gruppe z.B. durch $\text{Et}_2\text{B-}$, $^i\text{Prop-}$ oder $^t\text{Bu-}$ Einheiten Einfluß auf die Lithierungsreaktionen.

an $\text{Et}_2\text{BNHBet}_2$ mit EtMgBr bzw. Li^nBu scheiterten deshalb. Eine Untersuchung an $\text{Me}_2\text{BNHBMe}_2$ 11 sollte klären, ob eine Metallierung mit $\text{LiMe} \cdot \text{TMEDA}$ oder Li^tBu gelingt.

1.2.2 Die Lithiierung von Me_2BNHR ($\text{R}=\text{SiMe}_3, \text{NMe}_2, \text{BMe}_2$)

1.2.2.1 N',N'-Dimethylhydrazino-dimethylboran 10

Die Lithiierung von 10 mit LiMe in Et_2O verläuft rascher als die von 1 (Tab.4). Die nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur entwickelte Methanmenge wächst anschließend kaum mehr und erreicht nur 77%. Regnet und Nöth fanden bei der Darstellung von 1-Lithio-2,2-dimethylhydrazino-diphenylboran mit LiMe 70-80% des erwarteten Methans 99). Somit besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen 10 und $\text{Ph}_2\text{BNHNMe}_2$. Bei Anwesenheit von TMEDA erhöht sich die Methanausbeute auf 87%, bleibt aber sowohl quantitativ, wie vor allem bezüglich der Geschwindigkeit der CH_4 -Entwicklung (24 h im Vergleich zu 1 h) hinter der Umsetzung von LiMe mit 1 zurück. Es überrascht aber, daß NMR-spektroskopisch kein Nebenprodukt nachweisbar ist. Bei der Lithiierung von 10 mit Li^tBu - in Pentan oder Et_2O - können ebenfalls keine Nebenreaktionen festgestellt werden. Bemerkenswert ist, daß in Et_2O , wie auch bei der Umsetzung mit LiMe in $\text{Et}_2\text{O}/\text{TMEDA}$, das Reaktionsprodukt feinkristallin ausfiel.



Der Me_2N -Substituent in 10 begünstigt also im Vergleich zu 1 die Metallierung nach (17a). Verantwortlich dafür dürfte zum einen der negativ-induktive Effekt der Me_2N -Gruppe sein, der das N-H-Proton acidifiziert und aus sterischen Gründen Reaktion (17b) zurückdrängt, wobei mutmaßlich auch eventuell gebildetes 13 aus den nämlichen Gründen instabil ist und nach (17c) zerfällt. Bezüglich der Koordi-

Tab. 4: Methanentwicklung bei Lithierungsreaktionen an 9, 10 und 11

Reaktand: Me ₂ BNHR	R = SiMe ₃	R = NMe ₂	R = BMe ₂	Z. Vgl. R = Me
LiMe in Et ₂ O %CH ₄ bis RT max %CH ₄ (Zeit) Ausbeute Li-Verb. a) [%] Nebenprodukte a)	19 84 (8d) ca. 90 8%LiBMe ₄	75 77 (5d) > 80 5%LiBMe ₄	- - - -	28 90 (21d) > 90 6%LiBMe ₄ 2% (MeBNMe) ₃
LiMe in Et ₂ O/TMEDA %CH ₄ bis RT max %CH ₄ (Zeit) %Li-Verb. a) Nebenprodukte a)	87 95 (27h) > 95 keine	84 87 (24h) > 95 keine	1.5 1.7 (4d) b) b)	99 99 (1h) > 95 keine
Li ^t Bu in Pentan %Li-Verb. a) Nebenprodukte	< 10 LiBMe ₄ , Li ^t BuBMe ₃ , 9, ein Borazin	> 90 keine	< 5 ^{b)} LiBMe ₄ , Li ^t BuBMe ₃ ein Borazin	> 90 ca. 10%LiBMe ₄ /Li ^t BuBMe ₃
Li ^t Bu in Et ₂ O/Pentan %Li-Verb. a) Nebenprodukte a)	> 90 LiBMe ₄ , Li ^t BuBMe ₃	> 90 keine	< 5 ^{b)} Li ^t BuBMe ₃ ein Borazin	ca. 80 ca. 15%LiBMe ₄ ca. 5% (MeBNMe) ₃

a) nach NMR-Daten

b) siehe nachfolgende Diskussion

Primäre Lithiierungsprodukte wie 14 oder 15 scheinen also mit Li^tBu , oder untereinander, schneller abzureagieren als noch vorhandenes 9 nach (18a) oder analog (18b) und so 5 (18m) und 6 (18e) zu bilden. Möglicherweise fällt hier das Dissoziationsgleichgewicht von 15 (analog 6d) wegen des größeren Raumanpruchs des Trimethylsilylamids gegenüber dem des Methylamids stärker ins Gewicht und begünstigt eine Reaktion zwischen Me_3B und Li^tBu bzw. 14. Freilich muß man auch die schlechte Solvatisierung des Li^tBu in Pentan - nur durch 9 - in Betracht ziehen, denn in Et_2O /Pentan durchgeführt, ergibt die Reaktion das gleiche Bild wie bei der Reaktion von 1 (Vers.15): hohe Ausbeuten an 14 und geringe Mengen von 5 und 6. Signale für ein Borazin werden nicht gefunden.

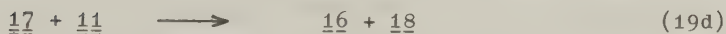
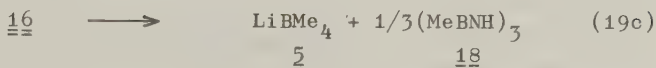
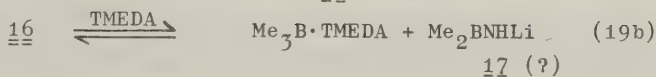
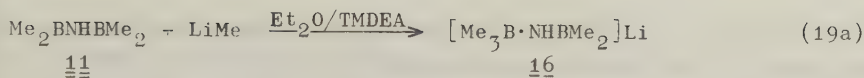
Der Ersatz der Methyl-Gruppe am Stickstoff durch eine Trimethylsilyl-Funktion verschlechtert die Lithiierungsbedingungen deutlich. Sie erhöht induktiv die Elektronendichte im σ -Gerüst und festigt damit die N-H-Bindung*, vermindert aber die π -Elektronendichte am Boratom - $\delta^{11}\text{B} = 52$ ppm in 9 gegenüber 45 ppm in 1 - und verhilft dadurch dem Boratom zu größerer "Konkurrenzfähigkeit" um den Organylrest. Die Reaktion mit LiMe beweist die größere Additionstendenz von 9, zeigt aber auch die geringere Lebensdauer des möglichen Adduktes 15 gegenüber 3 (vgl. Tab.4).

1.2.2.3 Tetramethyldiborylamin 11

Vahrenkamp⁵⁰⁾ erzielte mit EtMgBr an $\text{Et}_2\text{BNHBEt}_2$ nur eine quantitative B-N-Spaltung zu BEt_3 und $\text{Et}_2\text{BNHMe}_2$; beim Einsatz von Li^nBu (1:1) in Hexan resultierten neben viel Edukt 30% $\text{LiBEt}_2\text{Bu}_2$ und nach ^{11}B -NMR-Daten $[\text{Li}^n\text{BuEt}_2\text{BNHMe}_2]\text{Li}$. Die doppelte Menge Li^nBu erhöhte den $\text{LiBEt}_2\text{Bu}_2$ -Anteil auf 80%.

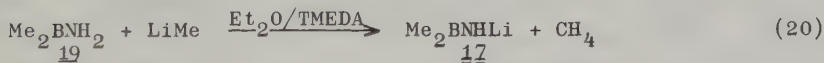
Die hohe Selektivität, die LiMe in TMEDA/ Et_2O bzw. Li^tBu bei den bisherigen Reaktionen auszeichnete, rückte eine N-Metallierung des Diborylamins 11 in den Bereich des Möglichen. Jedoch entsteht mit LiMe in Et_2O /TMEDA praktisch kein Methan, obwohl alles 11 abreagiert. Nach den ^{11}B -Signalen bei -10.7 ppm (stark), 2.6 (schwächer) und 49.6 ppm (stark) und den ^1H -NMR-Signalen bei 0.35 und 0.21 ppm (3:3), sowie bei -0.35 und -0.46 ppm (zus. 9.9) liegen tri- und tetravalente Boratome vor, die z.T. für ein "Addukt" $[\text{Me}_3\text{BNHMe}_2]\text{Li}$ 16 (nach 19a entstanden) sprechen.

* Dieser Effekt ist von geringerer Bedeutung, da $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$ von LiR rasch und quantitativ lithiiert wird⁸⁶⁾.



Das Signal bei 2.6 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum rührt vom BMe_3 -TMEDA-Addukt her, das durch Dissoziation von 16 nach (19b) entsteht*. Das dabei entstehende (N-Lithio-amino)-dimethylboran 17 kann in seiner geringen Menge nicht identifiziert werden. Wie eine unabhängige Synthese dieser Verbindung in TMEDA (Versuch 37) nach (20), zeigt, sind ihre Kernresonanzdaten ($\delta^{11}\text{B}$:48.1ppm; $\delta^1\text{H}$:0.13ppm) denen von 16 zu ähnlich.

Nach zweiwöchigem Stehen der Reaktionslösung enthielt das ^{11}B -NMR-Spektrum zwei weitere Signale bei 34.6 und -9.2 ppm. Während es für letzteres vorerst keine Erklärung gibt, entspricht das erste einem Borazin, für dessen Entstehung es mehrere Möglichkeiten gibt: 17 könnte Methan eliminieren und in ein trilithiiertes Borazin übergehen gemäß (21), 17 könnte auch mit 11 analog zu (61) 16 bilden und selbst in 18 übergehen (19d), was jedoch bei der Probe aus



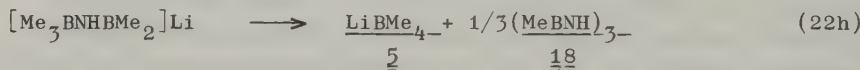
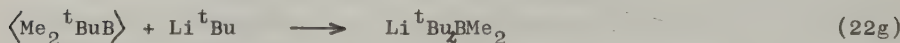
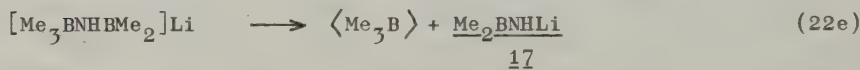
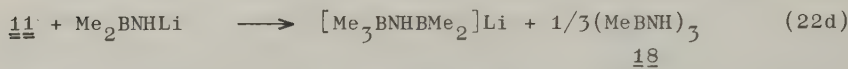
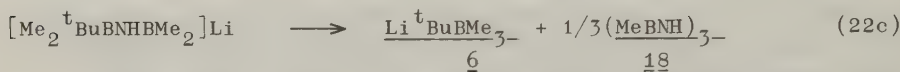
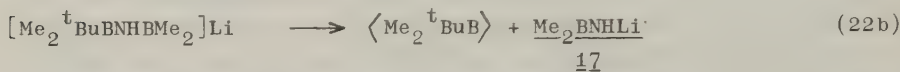
(20) nicht beobachtet wird. Am plausibelsten ist eine Zersetzung des Adduktes 16 gemäß (19c) in $(\text{MeBNH})_3$ (Lit. $\delta^{11}\text{B}$:34.6⁵⁰) und LiBMe_4 (?) analog zur Zersetzung von $[\text{Me}_3\text{BNMeBMe}_2]\text{Li}$ (Versuch 11); allerdings war das ^{11}B -NMR-Signal des Tetramethylborats hier nicht nachweisbar.

Die Reprotonierung des Reaktionsgemisches mit Acetonitril (wie(4)) ergibt die ^{11}B -NMR-Signale von 19 u. 18. Das Signal bei -9.2 ppm bleibt erhalten.

* Eine "Lösung" von BMe_3 in TMEDA führt zu einem $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 2.6-3.0 ppm, das B-CH_3 -Signal im ^1H -NMR-Spektrum liegt bei -0.33 ppm.

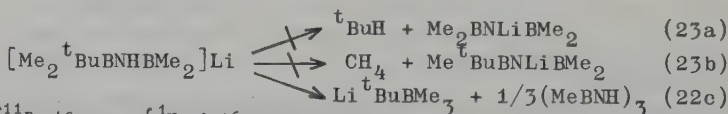
** Das Reaktionsprodukt könnte auch ein Polymeres mit BN_2 -Einheiten sein.

Bei der Reaktion von 11 mit Li^tBu in Pentan entsteht kein Isobutan. Aber die NMR-Spektren des gebildeten Festkörpers enthalten auch kein Signal für ein zu 16 analoges Addukt. Spektroskopisch gesichert sind die Produkte 5, 6, 17 und 18. Diese könnten wie folgt entstanden sein:



Die Identität von 17 wurde auch durch Synthese aus Me_2BNH_2 19 (Versuche 38 u. 39) sichergestellt.

In Ether scheint die Lithiierung von 11 mit Li^tBu stabilere Produkte vom Typ 16 zu liefern**, wie die ^{11}B -Werte bei -8.1, -11.0 ppm und 52.5 ppm andeuten und die ^1H -NMR-Daten - siehe Versuch 36 - bestätigen. Eine Gasentwicklung, wie sie Umsetzungen nach (23a) oder (23b) fordern, war nicht zu beobachten.



* $\text{Me}_2\text{BNH}\overset{19}{\text{Li}}$ aus 19 $\delta^{11}\text{B}$: 49 ppm; $\delta^1\text{H}$: 0.16 ppm
nach (22) $\delta^{11}\text{B}$: 48 ppm; $\delta^1\text{H}$: 0.16 ppm

** Addukte dieser Art konnten auch aus der Reaktion der Lithiierungsprodukte von Me_2BNH_2 ($\text{Me}_2\text{BNH}\overset{19}{\text{Li}}$, LiBMe_4 , $\text{Li}^t\text{BuBMe}_3$) mit BMe_3 in Et_2O -Lösungen erhalten werden ($\delta^{11}\text{B}$: 48.5, -9.3, -10.7 ppm). Auch hier verschwinden diese Peaks zugunsten eines Borazinsignals (34.0) und der Signale von LiBMe_4 (-20.9) und $\text{Li}^t\text{BuBMe}_3$ (-17.8 ppm), (Versuch 38).

Die Zersetzung nach (22c) ist auch hier die bevorzugte Reaktion ($\delta^{11}\text{B}$ -Werte bei 34.7 und 17.4 ppm).

Die direkte N-Metallierung findet also beim Diborylamin 11 mit den genannten Reagenzien und den gewählten Reaktionsbedingungen nicht statt, da offensichtlich die π -Acidität der Boratome zu groß ist.* Die alternative Addition-Eliminierungsreaktion bleibt entweder nach dem ersten Schritt stehen oder läuft dann in eine unerwünschte Richtung. Die Bildung der thermodynamisch stabilen Endprodukte Tetraalkylborat und Borazin scheint bei Lithiumorganen nicht vermeidbar zu sein** trotz der Stabilisierungsmöglichkeit des N-Lithiodiborylamins als lineares Allen-Analogon (siehe 1.4).

1.2.3 Instabile Zwischenstufen

Wie bei der Lithiierung von 1 lassen sich auch bei den Reaktionen von 9, 10 und 11 die LiMe-Addukte NMR-spektroskopisch nachweisen. Tabelle 5 enthält ihre NMR-Daten.

Die hohe Abschirmung der Boratome bzw. der Bormethylprotonen sowie die der N-CH₃-Protonen belegen Borat-Einheiten. Zwei Möglichkeiten für deren Struktur sind in Abb.9 aufgezeigt.

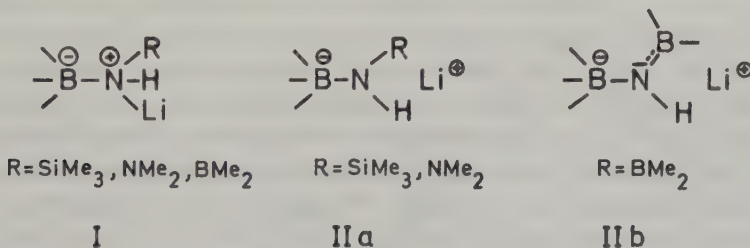
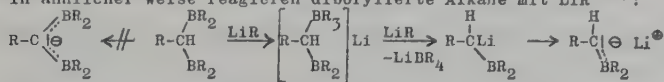


Abb. 9: Mögliche Strukturen für Aminoborate

(I) N- und B-Atom sp³-hybridisiert, (II) N-Atom sp²-hybridisiert

* In ähnlicher Weise reagieren diborylierte Alkane mit LiR¹⁰¹):



** Nach Abschluß dieser Arbeiten gelang Köster¹⁰²) an einem Diborylamin mit sterisch besser abgeschirmten Boratomen, Bis[9-borabicyclo(331)-nonyl]amin, eine erfolgreiche Lithiierung nach der Li^tBu-Methode.

Tab. 5 NMR-Daten der LiMe-Addukte an 9, 10 und 11 in Et₂O

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] ^{b)}	$\delta^1\text{H}$ [ppm]
		(H ₃ C)B - N(CH ₃) - RCH ₃
<u>15</u> [Me ₃ B· $\bar{\text{N}}$ HSiMe ₃] ⁻ Li ⁺	-10.1	-0.42 0.00
<u>13</u> [Me ₃ B· $\bar{\text{N}}$ H $\bar{\text{N}}$ Me ₂] ⁻ Li ⁺	-10.1	-0.40 2.45
<u>16</u> [Me ₃ B· $\bar{\text{N}}$ H ⁻ BMe ₂] ⁻ Li ⁺ ^{a)}	-10.7 49.7	-0.37 0.35 0.21
<u>20</u> [Me ₃ B· $\bar{\text{N}}$ MeBMe ₂] ⁻ Li ⁺	-8.5 48.7	-0.27 2.63 0.33
<u>3</u> [Me ₃ B· $\bar{\text{N}}$ HMe] ⁻ Li ⁺	-9.5 bis -10.4	-0.50 2.14

a) in TMEDA/Et₂O gemessen und daher nur bedingt vergleichbar

b) Vergleichsdaten: $\delta^{11}\text{B}$ [ppm]: 9 (51.8), 10 (45.1), 11 (56.1)
1 (45.7);

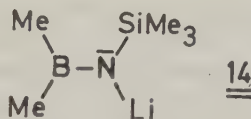
Me₃BNH₃⁻ (-8.7), Me₃BNH₂Me⁻ (-5.5), Me₃BNHMe₂⁻ (-4.3), Me₃BNMe₃⁻ (+0.1);
Me₃BNH₂Et⁻ (-4.1), Me₃BNH₂ⁱProp⁻ (-5.0), Me₃BNH₂^tBu⁻ (-1.8)³²⁾.

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Addukte liegen bei noch höherem Feld als die von Amin-Boranen. Die chemischen Verschiebungen der letzteren reagieren sehr empfindlich auf verschiedenen stark raumerfüllende Gruppen, während die der Addukte in einem engen Bereich von -10±1.5 ppm bleiben. Dies spricht für Struktur II in Abb.8, da dort die 120°-Winkel am Stickstoffatom sterisch erheblich entlasten. Das entscheidende Argument für Struktur II liefern die $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der trivalenten Boratome in 16 und 20 mit 48.7 bzw. 49.7 ppm. Da in Struktur I das freie Elektronenpaar für die Bindung des Lithiums benötigt wird, steht es für eine π -Wechselwirkung mit dem Dimethylboryl-Substituenten nicht mehr zur Verfügung, so daß dessen $\delta^{11}\text{B}$ -Kern im Vergleich zu 11 (56.1 ppm) entschirmt werden sollte. Tatsächlich liegen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte aber im Bereich für Monoaminoborane, beweisen also eine intakte Aminoboran-Einheit und damit Struktur IIb.

1.2.4 N-Lithio-silylamino- und -hydrazino-borane

1.2.4.1 Darstellung

Bei der Umsetzung von N-Trimethylsilyl-N-methylamino-dimethylboran 9 mit Li^tBu in Pentan wird das solvاتفreie N-Lithio-Derivat 14 nicht erhalten (siehe 1.2.2). In Et_2O /Pentan entsteht hingegen in hoher Ausbeute lösliches 14, das im HV vollständig desolvatisiert werden kann. Das nicht ganz analysenreine, hellgelbe 14 ist ether-

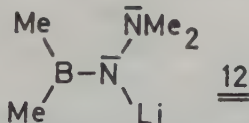


löslich. Es löst sich auch in Benzol und ähnelt damit dem N-Lithio-bis-(trimethylsilyl)amid 7⁸⁶⁾, ist aber im Gegensatz zu diesem⁸⁶⁾ nicht unzersetzt schmelz- und sublimierbar und gleicht in dieser Hinsicht ("Überstauben" bei $120-130^\circ\text{C}/10^{-4}$) 2a. Ein definiertes Etheraddukt wurde nicht erhalten, auch nicht aus der Reaktion von 9 mit LiMe in Ether.

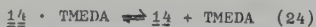
Bei Zusatz von TMEDA bei der Lithiierung von 9 erhält man farblose, zerfließliche Nadeln, die im HV auf einen TMEDA-Gehalt von 1.04 pro Silylaminoboran-Einheit gebracht werden können*.

Die bei der Lithiierung des Hydrazinoborans 10 erhaltenen Produkte unterscheiden sich in ihren Eigenschaften erheblich von 14.

Gleich, ob die Umsetzung in Et_2O oder Pentan, mit LiMe oder Li^tBu durchgeführt wird, es fällt in hoher Ausbeute ein farbloses, feinkristallines 1-Lithio-2,2-dimethylhydrazino-dimethylboran 12 aus**.



*Für das Zerfließen könnte das Gleichgewicht (24) verantwortlich sein:



Ein nach mehrstündigem Trocknen im HV neu auftretendes schwaches Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum (in Et_2O) bei 51.0 ppm neben dem für 14·TMEDA (45.5 ppm) kann als Hinweis darauf gewertet werden.

**Die IR-Spektren der Feststoffe aus den Versuchen 28a, 30 und 31 sind identisch.

12 ist in Et_2O schlechtlöslich, in Benzol unlöslich, in THF jedoch gut löslich*. 12 zeigt das gleiche Sublimationsverhalten wie 2 und 14 ("Überstauben" bei $120^\circ\text{C}/10^{-4}$).

Bei Anwesenheit von TMEDA fällt ebenfalls ein feiner, farbloser Niederschlag aus. Das in guter Ausbeute isolierbare Produkt entspricht analytisch 12 · (TMEDA)_{0.5-0.6}. Es ist mäßig gut löslich in Et_2O , schwerlöslich hingegen in Benzol.

1.2.4.2 Schwingungsspektren

Abb. 10 zeigt die IR-Schwingungsspektren von 9, 14, 10, 12 und 12·0.5 TMEDA.

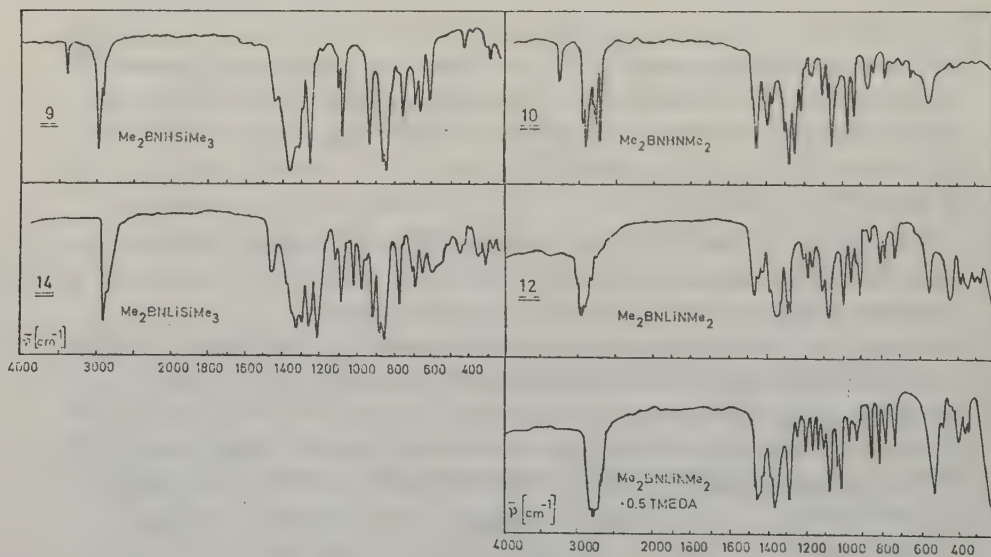


Abb. 10: Schwingungsspektren von N-Lithio-aminoboranen 14, 12, 12·0,5 TMEDA und zum Vergleich von 9 und 7.

Die Übereinstimmung des Schwingungsspektrums von 14 mit dem von 9 in Bandenform und -lage vieler Absorptionen belegt die Übereinstimmung der Strukturelemente. Die breiten Banden bei 530 cm^{-1}

* Bemerkenswerterweise ist das von H.Nöth et al.⁹⁹⁾ dargestellte Diphenyl-boryl-Analogon leicht löslich in Et_2O und als Dioxan-Addukt ausfällbar.

resultieren aus Li-N-Schwingungen¹¹⁴⁾.

Ein erster Vergleich der Spektren von 10, 12 und 12·0.5 TMEDA zeigt den Unterschied im Bereich zwischen 200 und 600 cm⁻¹, dem der Li-N-Banden:

12: 347(m), 360/388(w), 440(m-s), 550(m-s) [cm⁻¹]

12·0,5 TMEDA: 312/330/367(w), 450(w), 500(ss) 510(sh) [cm⁻¹]

Ordnet man die sehr starken Banden bei 1360 cm⁻¹ (9) bzw. 1337cm⁻¹ (10) Schwingungen mit vorwiegend ν_{B-N} -Charakter zu, so findet sich diese Bande bei 14 bei 1320 cm⁻¹, bei 12 bei 1355 cm⁻¹ und bei 12·0,5 TMEDA bei 1360 cm⁻¹, wird also durch die Lithiierung nicht drastisch verschoben. Eine weitergehende Zuordnung von Banden ist ohne weitere Untersuchungen nicht zweifelsfrei möglich.

1.2.4.3 NMR-Spektren

Die NMR-Daten der N-Lithio-silylaminoborane und -hydrazinoborane enthält Tabelle 6. Ihre Interpretation wird erschwert durch den schwer abzuschätzenden Einfluß von Solvatations- und Assoziations-effekten auf die Elektronenverteilung, sowie durch fehlendes Vergleichsmaterial (vgl. auch 1.1.4.5).

Die Rotationsbarriere, die bei Raumtemperatur bei 9 die Signale zweier nichtäquivalenter B-CH₃-Gruppen verursacht, ist in 14 soweit erniedrigt, daß nurmehr ein scharfes Bormethylsignal in der Protonenresonanz erscheint (T_{Koal.} = -68°C). Als eine Schwächung der B-N-Bindung kann dies jedoch nicht ausgelegt werden, da die NMR-Signale etwa bei gleichem Feld kommen.

Auch bei der Lithiierung von 10 zu 12 wird ein Aufschärfen der B-CH₃-Signale* beobachtet, die Differenz der $\delta^{1H}_{BCH_3}$ -Werte ändert sich jedoch kaum, ebenso wenig wie die Lage der N-CH₃-Resonanz. Beim TMEDA-Addukt an 12 steht einem geringen Hochfeldshift der B-CH₃-Signale eine schwache Tieffeldverschiebung des N-CH₃-Signals gegenüber. Zusammen mit der merklichen Hochfeldverschiebung des ¹¹B-Signals von 12·0,5 TMEDA - wie auch des Signals von 12 - im Vergleich zu 10, deutet dies auf eine geringe Verstärkung der π -Bindung hin. Die TMEDA-Signale im Addukt sind wie schon bei 2b im Vergleich mit dem freien Diamin schwach tieffeldverschoben.

* 12 und 12·0.5 TMEDA (in THF): T_{Koal} > 90°C

Tab. 6: ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten von $\text{Me}_2\text{BNLiSiMe}_3$, 14 und $\text{Me}_2\text{B-NLiNMe}_2$, 12

$\delta^1\text{H} - \text{NMR}$ [ppm]					$\delta^{11}\text{B-NMR}$
Verbindung	B-CH_3	Y-CH_2 Y=N, Si	TMEDA NCH_2 NCH_3		[ppm]
<u>14</u> in Et_2O	0.33	0.07	-	-	51.0
in Benzol	0.56	0.23	-	-	51.0
<u>14</u> ·TMEDA in Et_2O	0.18	0.04	2.40	2.25	45.5
in Benzol	0.56	0.34	1.73	1.83	44.6
$\text{Me}_2\text{BNHSiMe}_3$ - <u>9</u>	0.34 0.29	0.13	-	-	51.8
<u>12</u> in THF	0.30 0.05	2.48	-	-	42.6
12·0,5 TMEDA Et_2O	0.23 0.09	2.50	2.31	2.15	43.2
$\text{Me}_2\text{BNHNMe}_2$ - <u>10</u>	0.36 0.13	2.45	-	-	45.1
in Benzol ¹⁰³⁾	0.65 0.28	2.13	-	-	-
TMEDA -	-	-	2.29	2.11	-
in Benzol	-	-	2.42	2.13	-

Im 14·TMEDA ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt: Die Donoreigenschaft des TMEDA ist also stärker beansprucht und führt zu einer höheren Elektronendichte am Silylaminoboranrest. Dementsprechend ist das ^{11}B -NMR-Signal dieser Verbindung in Et_2O verglichen mit 9 und 14 stark hochfeldverschoben. Die Koaleszenztemperatur für die B-CH_3 -Signale im ^1H -NMR liegt tiefer als -75°C .

Benzol beeinflusst die Signallagen wie bei 2b. Die $\delta^1\text{H}$ -Werte der Bormethyl- und der Silylmethylgruppen wandern zu tieferem Feld, wie übrigens auch die von 14 in Benzol - während die TMEDA-Signale, vor allem die der Methylenprotonen, einen kräftigen Hochfeldshift erfahren. Die Ursache dafür ist wohl in den gleichen Orientierungseinflüssen wie bei 2b zu suchen (siehe 1.1.4.5).

1.2.4.4 Massenspektren von 12 und 14

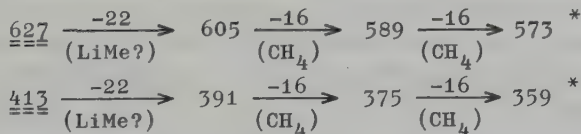
12 und 14 liefern Massenspektren (vgl. Tab.7), wenn sie in einem heizbaren Block direkt vor die Ionenquelle gebracht werden. Das Spektrum von 14 bei 10 eV/25°C und bei 70 eV/25°C zeigt Tabelle 7.

Tab. 7: Signale im Massenspektrum von 14 mit $m/e > 114^a)$

Signalgruppen m/e [isotopenbereinigt]			
10eV/Intens. [% des Basispeaks]		70eV/Intens. [%]	
627	≈ 100	643	5
605	15	627	≈ 100
589	40	605	10
573	45	589	36
413	90	573	54
		413	74
		391	36
		375	8
		359	18
255	15	b)	
202	27		
142	15	142	30

- a) bei kleineren Massen finden sich die Fragmente ausgehend von $[\text{MeBNHSiMe}_3]^+$
- b) bei Massen von 339 und kleiner treten kleine Anteile von $(\text{MeBNSiMe}_3)_3$ und dessen Abbauprodukte auf.

Ein komplettes Abbauschema anzugeben ist problematisch. Es bestehen zu große Lücken und eine Zuordnung der Teilchen ist nicht immer eindeutig. Jedoch lassen sich zwei kurze Zerfallsreihen aufstellen:



* Die Eliminierung von CH_4 ist für SiMe_3 -Gruppierungen charakteristisch³⁰⁾

Die beiden intensivsten Signalgruppen bei $m/e = 627$ und 413 [a.u.] weisen bei 70 und 10 eV das gleiche Muster auf. Somit liegen wohl reine Isotopenmuster vor, die einen Vergleich mit berechneten Mustern erlauben (Abb.11).

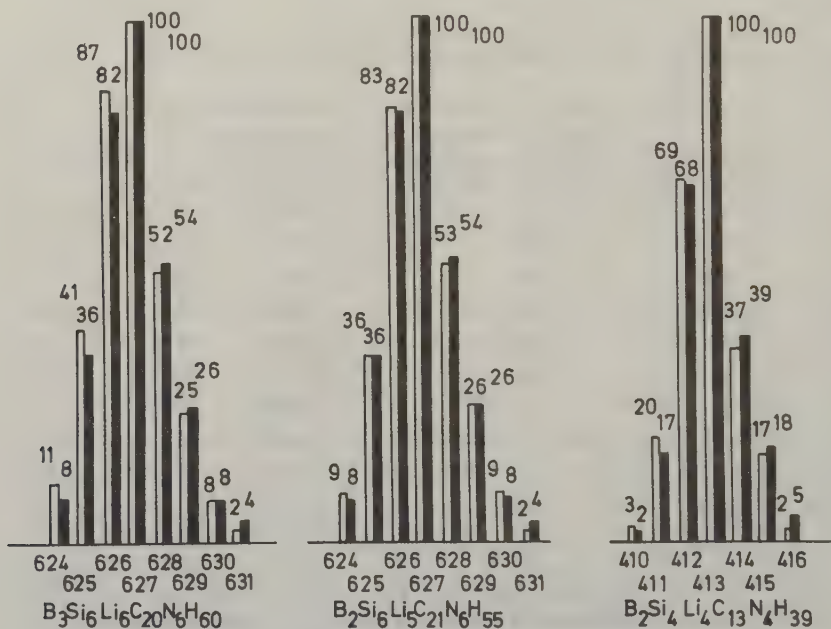


Abb. 11: Gefundene (■) und berechnete (□) Isotopenmuster für die Teilchen bei $m/e = 627$ und 413

- a) Die Atomsorten N und H wurden dabei als Reinelemente mit den Massen 14 und 1 angesetzt.
- b) der geschätzte Meßfehler beträgt etwa 5%.

Nimmt man nun an, daß die Gruppe bei $m/e = 627$ von einem Teilchen der Zusammensetzung $B_3Si_6Li_6N_6(CH_3)_{20}$ herrührt, dann liegt der Schluß nahe, daß es aus einem hexameren Molekül $[Me_2BNLiSiMe_3]_6$ ($m=810$) durch Verlust eines CH_3 -Radikals und (formal) dreier BMe_3 -Einheiten entsteht*.

* Zu einem im Muster besser passenden hypothetischen $B_2Si_6Li_5$ -Teilchen (s.o.) führt kein so plausibler Zerfallsweg.

Analog leitet sich das Teilchen bei $m/e = 413$ formal von einem Tetrameren ($m=540$) durch Verlust eines CH_3 -Radikals und zweier BMe_3 -Gruppen ab.

Während für $m/e=255$ ein $\text{B}_2\text{Si}_3\text{Li}_3$ -Muster am besten paßt, der Peak bei 202 von einer borfreien Spezies stammt, ist das Signal bei $m/e=142$ einem Teilchen $[\text{Me}_2\text{BNSiMe}_3]\text{Li}_2^+$ (gef./ber.: 5/5, 35/39, 100/100, 18/11, 4/3) zuzuordnen, ein analoges Ion findet sich ja auch im Spektrum von 2a.

Im Gegensatz zu 14, von dem man im Massenspektrum sehr schwere, aber bei Raumtemperatur flüchtige Teilchen findet, treten im Spektrum von 12 Signale einer lithiumhaltigen Spezies erst bei 40°C auf. Die höchste auftretende Masse (zugleich Basispeak), liegt bei $m/e = 113$ (gef./ber. für BLi_2C_4 6/5, 35/40, 100/100, 12/4). Nahezu gleich intensiv tritt $\text{Me}_2\text{BNHNMe}_2$ (100) auf. Weitere Fragmente sind MeBNHNMe_2^+ (85), MeBNHNCH_2^+ (69), HN=NMe_2^+ (59), BMe_3^+ , Me_2BNH^+ , (56), HN=NMe^+ und/oder NMe_2^+ (44), Me_2B^+ (41), MeNH_2^+ (31), CH_4^+ oder NH_2^+ (16), CH_3 (15).

Ab 82°C treten schwächere Signalgruppen hinzu, bei $m/e=219$ (8% des Basispeaks bei 113) (gef./ber. für $\text{B}_2\text{Li}_3\text{C}_8$: 14/15, 63/74, 100/100, 8/8) ($\text{Me}_2\text{BNNMe}_2)_2\text{Li}_3$ (?), sowie bei $m/e=212$ (7%) (gef./ber. für $\text{B}_2\text{Li}_2\text{C}_8$: 11/9, 60/65, 100/100, 7/8) ($\text{Me}_2\text{BNLiNMe}_2)_2$ (?).

1.2.4.5 Zur Struktur von 12 und 14

Das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten, die NMR-Daten und die massenspektroskopischen Ergebnisse lassen für 12 und 14 auf zwei völlig verschiedene Strukturtypen schließen.

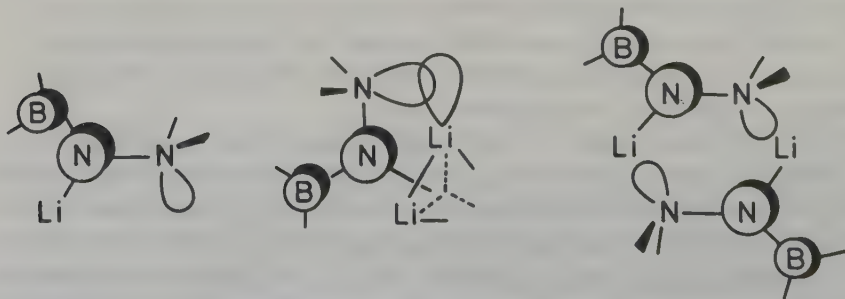
Das in Et_2O und sogar in Benzol lösliche lithiierte Silylamino-boran 14 liegt dem Massenspektrum zufolge im Gaszustand hexamer vor, obwohl ein Molekülpeak nicht meßbar ist. Ob ein Tetrameres ebenfalls im Gaszustand existiert, oder erst nach der Ionisierung entsteht, kann nicht entschieden werden.

Die starke Erniedrigung der B-N-Rotationsbarriere gegenüber 9, die das ^1H -NMR-Spektrum aufzeigt, ist sicher auf sterische Ursachen zurückzuführen. Eine Diskussion der Verbindung 14·TMEDA ist wegen der nicht vollständigen analytischen Absicherung problematisch. An den NMR-Spektren dieses Adduktes fallen vor allem die starke Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals im Vergleich mit reinem

14 und 9, sowie die gegenüber 2b und 12 0,5 TMEDA stärkere Entschirmung der TMEDA-Protonen auf. Ein Molekülmodell von 14·TMEDA macht deutlich, daß die Addition von TMEDA wegen starker van der Waals-Hinderung die B-N-Rotationsschwelle beträchtlich erhöhen sollte, was aber nicht zu beobachten ist.

Interpretiert man die Lage der TMEDA-Signale damit, daß das Dimere stärker beansprucht wird, weil sich die Silylaminoboran-Li-Bindung weitgehend löst, so bieten sich zwei Erklärungen an: Ein nunmehr zusätzliches freies Elektronenpaar am Stickstoff kann eine B-N-Si-Winkelaufweitung und damit eine sterische Entlastung der B-N- π -Bindung zur Folge haben. Die Rotationshinderung wird geschwächt. Argumentiert man mit N-Si-($d\pi-p\pi$)-Wechselwirkungen⁷⁶⁾, so könnte dieses zusätzliche freie Elektronenpaar als p-Orbital mit den d-Funktionen des Siliziums überlappen, und das orthogonale freie Elektronenpaar stünde der B-N- π -Bindung wieder stärker zur Verfügung. Eine weitere Erklärung für die hohe Abschirmung am Boratom wäre ein nicht am Lithium fixiertes TMEDA, das partiell auch am sauren Boratom koordiniert. Hiergegen spricht aber, daß TMEDA das ¹¹B-NMR-Signal der acideren Boratome in Diborylaminen nicht beeinflusst.

Die Löslichkeitseigenschaften von 12 zeigen, daß freie Li-Koordinationsstellen in 12 offenbar intern abgesättigt werden. Hierzu steht das freie Elektronenpaar der Me₂N-Gruppe zur Verfügung. Weiter wird die Struktur bestimmt sein von der Konformation der Hydrazin-Einheit. In Hydrazinen bewirken die Abstoßungskräfte zwischen den freien Elektronenpaaren einen Diederwinkel von 90°¹⁰⁴⁾, falls sterische Verhältnisse dies erlauben. Ein elektronenziehender Substituent verringert dabei die antibindende Wechselwirkung und damit die Verdrillung¹⁰⁵⁾. Die Dimethylbor-Gruppe muß zwar ebenfalls hierzu gerechnet werden; die Röntgenstrukturanalyse von B(NHNMe₂)₃¹⁰⁶⁾, PE-Untersuchungen am gleichen Molekül¹⁰⁷⁾, sowie PE-Messungen an Me₂BNMeMeBMe₂^{108,109)} und 10¹⁰⁹⁾ beweisen jedoch auch hier einen Diederwinkel von ca. 90°.

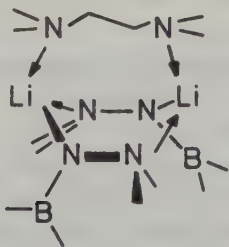


12 wird also das Strukturelement I enthalten. In einem Tetraeder-
verband könnte das freie Elektronenpaar durch eine allerdings un-
günstige Wechselwirkung mit einem nach außen gerichteten sp^5 -Orbi-
tal des Li_4 -Tetraeders stabilisierend wirken (II). Weiter bietet
sich zur Erklärung der schwachen Ethersolvation die Vorstellung
von einer Dimerisierung unter Sechsringbildung* oder einer ent-
sprechenden Polymerisation an. Die im Vergleich zu 14 geringe
Flüchtigkeit, durch die im Massenspektrometer erst bei höherer
Temperatur Monomere, dann Dimere registriert werden können, belegt
starke intermolekulare Assoziationen.

Als Besonderheit fällt am Massenspektrum von 14 auf, daß neben
 RLi_2 - und R_2Li_3 -Fragmenten auch ein R_2Li_2 -Teilchen auftritt. Dies
deutet eine anomal hohe Stabilität eines Dimeren - selbst als
Kation - an und erhärtet ein Assoziationsmodell nach III.

Die Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signals von 12 im Vergleich zu
10 findet ihre Erklärung wohl in einem leicht verringerten N-N-
Diederwinkel, der eine B-N-Rückbindungsverstärkung ermöglicht.

Die Nichtexistenz eines 1:1-TMEDA-Addukts von 12 belegt weiter
die gute interne koordinative Absättigung. Lediglich ca. 0.5
TMEDA pro Hydrazinoboraneinheit werden aufgenommen. Folgt man der
Sechsringvorstellung weiter, könnte dies als Aufbau einer TMEDA-
Brücke über dem Dimeren-Sechsring verstanden werden. Derartige
TMEDA-Brücken sind ja neben der Chelateigenschaft des TMEDA be-
kannt⁵⁹).



Ein Molekülmodell zeigt, daß diese Möglichkeit in einer Wannen-
oder Twist-Konformation sterisch möglich ist. Ein N-N-Diederwinkel
< 90° , wie er dann vorliegen sollte, stünde im Einklang mit der be-

* Sechsringbildung bei Verbindungen mit 1,3-Dipoleigenschaften wird z.B. auch
bei Phosphinaminoboranen diskutiert³⁰).

obachteten Hochfeldverschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum. Die im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete hohe B-N-Rotationsbarriere wird durch die partielle Durchdringung der van-der-Waals-Radien von BCH_3 - und N-CH_3 -Gruppen hervorgerufen. Zu einer verlässlichen Aussage über die Strukturen von $\underline{14}$, $\underline{12}$ und deren TMEDA-Addukte über die angesprochenen Vorschläge hinaus zu kommen, erlauben die gesammelten Daten nicht. Hier kann nur eine Röntgenstruktur-analyse Klarheit schaffen.

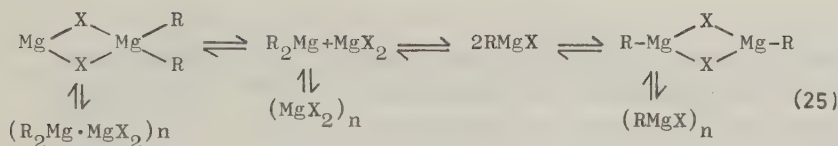
^7Li -NMR-Daten einiger N-lithiierter Amino-dimethylborane

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta^7\text{Li}$ [ppm]
Me_2BNMeLi , $\underline{2}$	Et_2O	+0.56
$\text{Me}_2\text{BNMeLi} \cdot \text{TMEDA}$, $\underline{2b}$	Et_2O	+0.74
	Hexan	+1.08
	C_6H_6	+1.37
$\text{Me}_2\text{BNLiSiMe}_3$, $\underline{14}$	Et_2O	+0.14
	Hexan	+1.77
	C_6H_6	+0.53
$\text{Me}_2\text{BNLiSiMe}_3 \cdot \text{TMEDA}$	$\text{Et}_2\text{O/TMEDA}$	+0.84
$\text{Me}_2\text{BNLiNMe}_2$, $\underline{12}$	THF	+0.32
$\text{Me}_2\text{BNLiNMe}_2 \cdot 0,5 \text{ TMEDA}$	THF	+0.52
$[\text{Me}_3\text{BNHMe}_2]\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$	Et_2O	-0.21

1.3 Metallierung mit anderen Metallierungsmitteln

1.3.1 Grignard-Verbindungen

Grignard-Verbindungen vom Typ RMgHal gehören zu den ältesten und gebräuchlichsten Metallierungsagentien. Verglichen mit Lithium-Organen zeigen sie etwas geringere Reaktivität¹⁴⁶⁾ und Unterschiede in der Selektivität¹⁴⁶⁾. Verantwortlich dafür ist neben der geringeren Elektropositivität des Magnesiums vor allem die Tendenz der Grignard-Verbindungen, Assoziations-, Solvations- und Disproportionierungs-Gleichgewichte einzugehen, grob beschrieben durch ein erweitertes Schlenk-Gleichgewicht (25)^{115, 116, 77)}.



X = Halogen, Lösungsmittel-Donorbindungen sind weggelassen, Alkylgruppenaustausch ist ebenfalls nicht berücksichtigt.

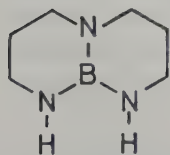
Die Lage des Gleichgewichts beeinflussen empfindlich Lösungsmittel und Organylrest¹¹⁶⁾. In Et₂O z.B. liegt das Gleichgewicht in sehr verdünnter Lösung auf der RMgX-Seite, bei Konzentrationen 0,3 M treten deutlich Oligomere auf¹¹⁷⁾.

In THF ist das Gleichgewicht etwas weiter zu R₂Mg + MgX₂ verschoben. Di- oder Oligomere fallen nicht ins Gewicht. Dioxan entfernt MgCl₂ als schwerlösliches Dioxan-Addukt aus dem Gleichgewicht und reichert R₂Mg in der Lösung an. Zwangsläufig sind daher die Reaktionsvorgänge komplex und oft schwer zu durchschauen und machen Grignardverbindungen für die Metallierung substituierter Amine wenig attraktiv. Von Interesse wären die erwarteten Metallierungsprodukte, neben mechanistischen Aspekten, im Hinblick auf Disproportionierungsvorgänge und wegen der Möglichkeit, die Halogenfunktion als weitere funktionelle Gruppe zu nutzen, etwa durch Umsetzung mit Lithiumalkylen und -amiden.

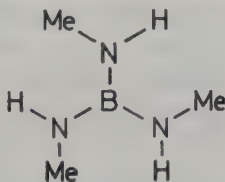
Über RMgX (R=Me, Et, Prop; X=Cl, Br, I) wurde von Wannagat et al.¹¹⁸⁾ (Me₃Si)₂NMgX dargestellt. Von Vahrenkamp⁵⁰⁾ wurde mit EtMgBr -erfolglos- die Metallierung von (Et₂N)₂NH versucht.

1.3.1.1 Trisaminoborane¹⁴⁰⁾

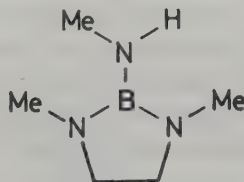
Es schien angebracht, Grignardierungsreaktionen erst an Aminoboransystemen durchzuführen, die eine glatte Lithiierung erlauben. Hierfür boten sich die Trisaminoborane 1,8,10,9-Triaza-boradekalin 21, Tris(monomethylamino)boran 22 und 2 Monomethyl-amino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 23 an.



21 "TABDH₂"



22



23

Die Trisaminoborane 21-23 wurden mit MeMgCl und MeMgI in Et₂O und THF/Et₂O zur Reaktion gebracht. Entstehendes Methan wurde gemessen, anfallende Metallierungsprodukte isoliert und analysiert. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse.

Es zeigt sich auch bei der Verwendung von MeMgI, daß THF als Lösungsmittel die CH₄-Ausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu Et₂O steigert. Zurückzuführen ist dies sicherlich wieder auf eine Acidifizierung des N-H-Wasserstoffatoms, vor allem aber auf den nachweislich überwiegend monomeren Charakter der Grignard-Verbindungen in THF.

Der bekannt höhere Anteil an Disproportionierungsprodukten R₂Mg und MgX₂ in THF erklärt, warum Produkte mit hohem Mg:I-Verhältnis entstehen und MgI₂·2THF als Nebenprodukt anfällt. Ob die Gleichgewichtseinstellung des Grignard-Reagerzes oder die der grignardisierten Aminoborane die Zusammensetzung der Produkte determiniert, sei dahingestellt. Für eine Disproportionierung eines primär entstehenden Borylamidomagnesiumjodids spricht die Tatsache, daß anfallendes MgI₂·2THF erst parallel zur Gasentwicklung beobachtet wird.

Selbst das aus der Reaktion von 21 mit MeMgI in Et₂O entstehende Produkt enthält Mg und I im Molverhältnis 3:2. Ersetzt man MeMgI durch MeMgCl, so fällt ein Produkt mit Mg:Cl = 1:1 an.

Die Menge des freigesetzten Methans hängt nicht nur vom Lösungsmittel sondern auch vom Aminoboran ab. Während 21 noch quantitativ metalliert wird, sinkt die CH₄-Ausbeute bei 22 und 23 ab. Die Temperatur, bei der die Gasentwicklung einsetzt, steigt in derselben Reihenfolge an: 23 entwickelt mit MeMgI erst nahe 0°C Methan (21 und 22 schon beim Schmelzen des eingefrorenen Reaktionsgemisches).

Die isolierten Metallierungsprodukte entsprechen analytisch etwa der in Tab.8 angegebenen Zusammensetzung; damit soll keine Aussage über Einheitlichkeit und Struktur, auch was Solvatether betrifft, verbunden sein. Bei den jodarmen Verbindungen aus den Umsetzungen in THF scheint es sich im wesentlichen um Oligomere mit N-Mg-N-Bindungen zu handeln.

Die Reaktion von 22 mit MeMgI (1:3) führt in Et₂O zu einem flüssigen Zweiphasensystem. In der leichteren Phase befindet sich nur wenig des dreifach metallierten Produktes (~15%). In der schwereren

Tab. 8 Grignard-Reaktionen mit $\underline{21}$ - $\underline{22}$

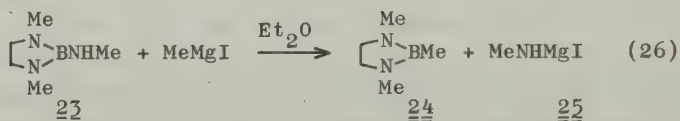
Substrat	MeMeX	LM	Molver- hältnis	Gasaushute % (Zeit)	ausgefallener Feststoff: aus dem Filtrat gewonnen:			
	X =				Menge (%)	a) Zusammensetzung Me:X-Verhältnis	b) Menge (%)	c) Zusammensetzung Me:X-Verhältnis
21	Cl	Et ₂ O	1:2,2	102 (12h)	58	"TABDM ₂ Cl ₂ ·0,5Et ₂ O"	e)	-c)
	I	Et ₂ O	1:2,6	99 (12h)	34	"(TABD) ₂ Me ₂ I ₂ ·0,5Et ₂ O"		-c)
			1:3,2	-	120	Me ₂ I ₂ ·2THF 1:2	70	"(TABD) ₂ Me ₂ I ₂ " 25:2
22	I	Et ₂ O	1:3	66 (12h)	15	B(NMeGI) ₂ ·2Et ₂ O 1:1	45	"[MeB(NMeGI) ₂ (NMe) ₂ MeI ·2,5Et ₂ O]" 1:1
	I	Et ₂ O/THF	1:3	80 (48h)	40	Me ₂ I ₂ ·2THF 1:2	-	[B(NMe) ₂] ₂ Me ₂ I ₂ ·2THF 4,3:1
23	I	Et ₂ O	1:1	20 (20h)	40	(-CH ₂ NMe) ₂ BMe d)	33	"MeNMeGI·Et ₂ O" 1:1
	I	Et ₂ O/THF	1:1	70 (6h)	30	(-CH ₂ NMe) ₂ BMe d) 22 d)	-	33:1

a) bezogen auf eingesetztes Aminoboran; b) mit den Analysendaten am besten zu vereinbarende mittlere Bruttozusammensetzung; c) nicht isolierter Grignard-Überschuß (vgl. Molverhältnis in Spalte 1); d) durch ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren identifiziert und durch Kondensation abtrennbare flüchtige Produkte; e) TABDM₂ = $\underline{21}$

Phase liegt hauptsächlich ein Salz $[\text{MeB}(\text{NMeMgI})_2\text{NHMe}]\text{MgI} \cdot 2,5\text{Et}_2\text{O}$ vor. Für diese Formulierung spricht neben den Analysendaten, der Gasmenge und der schwachen $\nu_{\text{N-H}}$ -Bande im IR-Spektrum vor allem die Reaktion mit MeOH. Es wird dabei nicht 22 zurückgebildet, sondern es entsteht gemäß NMR-Spektren vorwiegend $(\text{MeBNMe})_3$, 4.

Eine N-Metallierung von 23 gelang weder in Et_2O noch in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ in merklichem Maße. In Et_2O spaltet MeMgI die BN-Bindung zu dem NMR-spektroskopisch identifizierten 24¹¹⁹) gemäß (26).

Das IR-Spektrum des dabei anfallenden Feststoffes enthielt eine ν_{NH} -Bande bei 3240 cm^{-1} , was zusammen mit den analytischen Ergebnissen die Bildung von 25 nahelegt.



$$\begin{array}{l} \delta^1\text{H}: 2.98(4), 2.54(6), 0.17(3)\text{ppm} \\ \delta^{11}\text{B}: 32,2\text{ppm} \end{array}$$

Bei THF-Zusatz verbleibt außerdem unumgesetztes 23, ein Indiz, daß nicht die gesamte Menge Grignard zur Reaktion mit 23 zur Verfügung steht, ein Teil also mit Produkten aus (26) abreagiert*. Da nur von wenigen der Mg-metallierten Aminoborane NMR-Spektren zu erhalten waren, und deren ^1H - und ^{11}B -Signale extrem breit waren, ist eine Diskussion möglicher Strukturen nicht zweckmäßig.

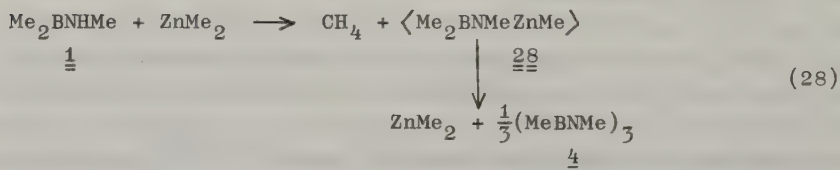
1.3.1.2 Monomethylamino-dimethylboran, 1.

1 reagiert mit MeMgI in Et_2O langsam: In 9 Tagen entwickelte sich 64 % Methan. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich durch Digerieren mit Pentan ein Festkörper isolieren, der nach Trocknung eine schwache ν_{NH} -Bande bei 3240 cm^{-1} im IR-Spektrum aufwies. Das Signalverhältnis $\text{N-CH}_3 : \text{B-CH}_3$ von 3:3,5, sowie das aus den Analysen ermittelte Mg:I:B-Verhältnis von 1:1:0,4 weisen auf ein Produktgemisch aus $\text{Me}_2\text{BNMeMgI} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und $\text{MeNHMgI} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ hin. Offensicht-

* Die gegenüber (26) erhöhte Methan-Ausbeute spricht für eine N-H-Substitution an 25.

Das entsprechende Dimethylaminoderivat ist nicht faßbar, es disproportioniert zu ZnMe_2 und unlöslichem, nicht flüchtigem $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Zn}]_X^{57)}$. Ethylamin bildet mit Me_2Zn einen Komplex $\text{MeZnNHET} \cdot \text{EtNH}_2$, der nur langsam weiterreagiert¹⁴⁸⁾. Me_2Zn reagiert mit Pyrrol (1:2) schnell zu $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2^{148)}$. Drittens kann mit ZnMe_2 ohne basische Lösungsmittel gearbeitet werden. Ein Metallierungsprodukt könnte dann als Monomeres oder Dimeres ähnlich wie ZnMe_2 selbst flüchtig sein, oder polymer, aber in einheitlicher Zusammensetzung anfallen.

1 entwickelt in Pentan mit ZnMe_2 selbst bei Raumtemperatur kaum Methan (4% im Laufe einer Woche) und scheint auch kein stabiles Addukt zu geben*, da die Reaktionsmischung rückstandsfrei umkondensierbar ist. Eine NMR-Probe, separat auf 130° erhitzt, zeigt Reaktion erst nach Stunden. Aus 1 entsteht langsam $(\text{MeBNMe})_3$ 4 ($\delta^1\text{H}$: 2,89ppm, 0,47ppm 1:1; $\delta^{11}\text{B}$ 36,9ppm) und Methan ($\delta^1\text{H}$: 0,18ppm). Nach ungefähr 110 Stunden ist die Reaktion vollständig. ZnMe_2 liegt unverändert vor. Da 1 in Pentan unter denselben Bedingungen unzersetzt bleibt, muß ZnMe_2 1 in 4 überführen und zwar gemäß (28) über das Intermediat 28, das bei der Reaktions-



temperatur nicht stabil ist, aber nicht zu $(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{Zn}$ disproportioniert, sondern analog $\text{Me}_2\text{BNMeBMe}_2^{50)}$ durch Methylgruppenübertragung zu Borazin zerfällt. 28 ist bei der gewählten Reaktionsführung NMR-spektroskopisch nicht faßbar.

Wie in 1.1.1.1 gezeigt, aktiviert z.B. TMEDA die N-H-Funktion in 1. Daher wurde versucht, durch Zusatz von TMEDA zur Reaktionslösung eine Reaktion zu erleichtern und ein Zink-borylamid zu stabilisieren.

Die TMEDA-Zugabe beschleunigt jedoch die Methanentwicklung bei Raumtemperatur nicht merklich**. Die Verschiebung des ZnMe_2 -Sig-

* Amin-Addukte, wie $\text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{NMe}_3$ sind als stabil beschrieben¹²⁴⁾.

** Auch bei der Umsetzung von Me_2Zn mit Aminen hat die Zugabe von TMEDA keinen beschleunigenden Effekt¹⁴⁸⁾.

nals im ^1H -NMR-Spektrum zu höherem Feld (-1.1ppm) zeigt lediglich die Bildung des Komplexes $\text{Me}_2\text{Zn}\cdot\text{TMEDA}^{125)}$ an. Auch in TMEDA/Pentan wird kein Zink-borylamid nachgewiesen.

1.3.3 Natrium und Kalium

1.3.3.1 Reaktion von Kalium mit Monomethylaminodimethylboran 1

Köster erhielt ein N-Natrium-amino-diethylboran aus der Reaktion von BEt_3 und NaNH_2 in Gegenwart von Pivalinsäure (s. auch 1.1.1.2) als bisher einziges charakterisiertes N-Natrium-aminoboran ($\delta^{11}\text{B}$: 48.0 ppm)⁶³⁾. Zur Reaktion von 1 mit metallischem Kalium wurde ein orientierender Versuch durchgeführt. Natrium und Kalium als Metallierungsagentien lassen "ionischere" N-Metallaminoborane erwarten und bieten kein nucleophiles Carbanion als Agens für eine Konkurrenzreaktion, haben andererseits aber den Nachteil, Radikal-Nebenreaktionen und eventuell Etherspaltungen (bei etherischen Lösungsmitteln) zu ermöglichen. Bei äquimolarem Umsatz von 1 und K in Hexan (aus obengenanntem Grund wurde auf etherische Lösungsmittel verzichtet) nach der Töppler-Sperrschicht-Methode wurden zwar 107% Gas gemessen, ein großer Teil des Metalles blieb jedoch unumgesetzt. Die gebildete hellgraue Suspension wurde nach Et_2O - oder THF-Zugabe nicht homogen. In der Lösung war nur 1 nachweisbar. Bei Zugabe von "18-Krone-6" bildeten sich zwei klare Phasen. Während die obere aus Hexan, THF, Kronenether, unumgesetztem 1, sowie einer unidentifizierten Verbindung ($\delta^1\text{H}$: -0.23ppm) bestand, setzte sich die schwerere nurmehr aus dieser und Kronenether zusammen.

1.3.3.2 Reaktion mit Tetramethyldiborylamin

Eine Umsetzung von Tetramethyldiborylamin 11 mit K/Na-Legierung in Hexan führte nicht zur Gasentwicklung, auch nicht nach Zugabe von Ether oder TMEDA. NMR-Spektren zufolge waren $\text{Me}_3\text{B}\cdot\text{TMEDA}$ und B-Trimethylborazin entstanden.

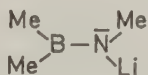
1.4 Diskussion eines hypothetischen Aminoboran-Anions

Im Gegensatz zu den Trimethylbor-Addukten vom Typ $[\text{Me}_3\text{BNHR}]\text{Li}$ (vgl. 1.2.3) lassen die bisher vorgestellten N-metallierten Aminoborane keine Anzeichen einer vollkommen ionischen Bindung erkennen.

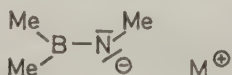
2h liegt in Benzol monomer vor und neigt eher zur Assoziation als zur Dissoziation (s. 1.1.4.4), die mit 2 verwandte Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$, 7, ist in Benzol dimer⁸⁶⁾ und ein Salz $[\text{Me}_2\text{BNMe}]^-\text{[Li(TMEDA)}_2]^+$ kann nicht isoliert werden*. Allerdings ist die Leitfähigkeit etherischer Lösungen von 2 und 2h nicht untersucht worden.

* Ein Kation $[\text{Li(TMEDA)}_2]^+$ ist durch Röntgenstrukturanalyse belegt für $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NiCH}_3]^-\text{[Li(TMEDA)}_2]^+$ ¹⁵⁰⁾. Bezüglich monomerer Kontaktionenpaare $\text{Anion}^-\cdot\text{Li}\cdot\text{TMEDA}^+$ 78-Si) s. auch 1.1.4.4.

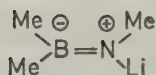
Die Bindung ist jedoch deutlich polarer Natur und kann durch die Grenzstrukturen I - IV beschrieben werden.



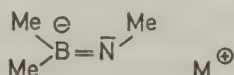
I



III



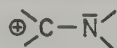
II



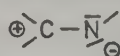
IV

Es stellt sich die Frage, ob ein hypothetisches Aminoboran-Anion besser durch die Grenzstruktur II oder durch III beschrieben wird, d.h. ob die negative Ladung die Elektronenlücke am Boratom aufzufüllen vermag und damit eine weit stärkere BN- π -Bindung aufrichtet, als sie im ungeladenen Aminoboran vorliegt, oder ob sie weitgehend am Stickstoff lokalisiert bleibt.

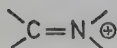
Einer einfachen vergleichenden VB-Betrachtung zufolge sollte die π -Bindung im reinen Anion stärker sein als im Aminoboran. Wenn man berücksichtigt, daß kanonische Strukturen mit Ladungstrennung (II, VII) energetisch ungünstiger sind als solche ohne Ladungstrennung, dann sollte die π -Bindungsordnung zwischen der eines Aminoborans (beschrieben durch Strukturen analog I und II) und der eines Imins (VII und VIII) liegen und der des Iminium-Kations (126, 151) (V und VI) vergleichbar sein.



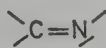
V



VII



VI



VIII

Eine qualitative MO-Betrachtung erlaubt eine direkte Delokalisierung des Anionen-Elektronenpaares aus Orthogonalitätsgründen nicht*, vorausgesetzt die Struktur von $\text{Me}_2\text{BNMe}^\ominus$ ist der des Me_2BNHMe ähnlich.

Eine "Extended-Hückel" Rechnung (EHT)^{8,128,129} sowohl für 1 als auch für das entsprechende Anion** ergibt für beide die gleiche π -Bindungsordnung, die Ladung am Boratom bleibt gleich, ebenso die Lage des π -Orbitals. Allerdings wird es mit -13.16 eV bei viel zu niedriger Energie angelegt, auch im Vergleich mit den σ -Orbitalen (Tab.9).

Tab.9: π -Orbital-Lagen, Ladungs- und Bindungsordnungen von Me_2BNHMe und $\text{Me}_2\text{BNMe}^\ominus$ aus EHT- und CNDO/S-Rechnungen

	EHT						CNDO/S			
	$\pi\text{-MO}$ [eV]	$q_{\text{N}}^{\pi+\sigma}$	$q_{\text{B}}^{\pi+\sigma}$	q_{N}^{π}	q_{B}^{π}	p_{BN}^{π}	$\pi\text{-MO}$ [eV]	$q_{\text{N}}^{\pi+\sigma}$	$q_{\text{B}}^{\pi+\sigma}$	$p_{\text{BN}}^{\pi+\sigma}$
Me_2BNHMe	-13.16	-0.77	+0.99	-1.80	+0.23	0.44	-11.81	-0.26	+0.29	1.30
$\text{Me}_2\text{BNMe}^\ominus$	-13.16	-1.52	+0.99	-1.80	+0.23	0.44	-3.66	-0.62	+0.12	1.69

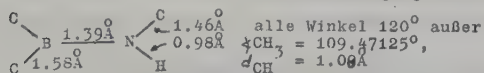
q = Ladungsordnung, p = Bindungsordnung

CNDO/S-Rechnungen zeigen ein völlig anderes Bild (Tab.9). Die B-N-Bindungsordnung nimmt im Anion zu, die Positivierung des Boratoms in 1 (+0.29) wird im Anion weit schwächer (+0.12, -0.05 bei CNDO/2 Rechnungen) und das π -Orbital verschiebt sich von -11.8 eV nach -3.66 eV! Der energieniedrigste UV-Übergang wird mit 33400 cm^{-1} nahe am Bereich des sichtbaren Lichts vorhergesagt.

Die Resultate dieser Rechnungen sind mit Vorbehalt zu interpretieren. Das EHT-Verfahren arbeitet mit einem Einelektronen-Hamilton-Operator und kennt daher keine Elektron-Elektron-Abstoßungsterme; α ist unabhängig von der Ladung des Atoms^{130,132}). Dies führt zu Schwierigkeiten bei der Berechnung einer geladenen Spezies¹³¹).

* vgl. hierzu die Diskussion eines Phenyl-Anions C_6H_5^- .

** dabei wurde die durch Elektroneubeugung bestimmte Struktur von 1 zugrunde gelegt¹²⁷).

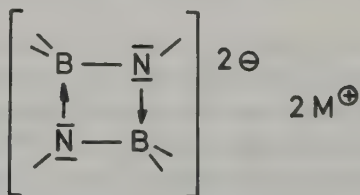


Beim Anion wurde nur der N-H-Wasserstoff weggelassen.

Die CNDO-Rechnung als Mehrelektronen-SCF-Verfahren berücksichtigt zwar Elektron-Elektron-Abstoßung als Coulomb- und Austauschintegrale $\langle \mu\nu/\rho\sigma \rangle$, aber unter Vernachlässigung aller Terme $\mu \neq \nu$ und $\rho \neq \sigma$, also des "differential overlap"; diese Vernachlässigung kann aber zu Fehleinschätzungen führen, was sich z.B. darin äußert, daß allgemein eine Energieminimierung durch Bindungslängen-Variation zu schlechten Ergebnissen führt¹³³⁾. So ermittelte Atomabstände geraten dabei zu kurz¹³⁰⁾ und liegen in $\underline{1}$ und im Anion für d_{BN} bei $< 1.34 \text{ \AA}$! Es ist also nicht ohne weiteres sinnvoll, CNDO-Rechnenergebnisse eines Anions mit denen des entsprechenden Neutralmoleküls zu vergleichen*.

Ein weiterer von der Rechnung nicht berücksichtigter Effekt ist eine beim Anion zu erwartende Elektronenwolkenaufweitung, die wiederum eine Veränderung der Überlappung einerseits und der Elektron-Elektron-Abstoßung andererseits zur Folge hat und dadurch sogar eine Vergrößerung des BN-Abstandes bewirken kann**.

Die bisher dargestellten N-Metallaminoborane zeigen im Vergleich mit entsprechenden N-H-Derivaten nur geringfügige Unterschiede in den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten (mit Ausnahme von $\underline{9}$ in TMEDA). Selbst im Et_2BNHNa ⁶³⁾ beträgt $\Delta^{11}\text{B}$ (zu Et_2BNH_2) nur 0.7 ppm. Die π -Ladungsordnung am Boratom - und für diese ist der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert eine Sonde¹⁰⁰⁾ - verändert sich also keinesfalls in dem Maße, wie es die CNDO-Rechnung suggeriert. Man darf wohl annehmen, daß die negative Ladung im Anion weitgehend am Stickstoff lokalisiert bleibt***. Für das Anion besteht dann die Möglichkeit, sich durch Di-, Tri- oder Polymerisierung intermolekular zu stabilisieren, besser als es das intramolekular könnte. Ein Dimeres z.B. hätte die Struktur



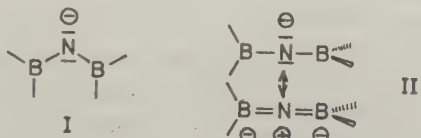
* "ab-initio"-Rechnungen sind noch nicht durchgeführt.

** Eine Möglichkeit, die "Größe" freier Elektronenpaare zu berechnen, beschrieben Csizmadia et al.¹³⁴⁾.

*** Im ähnlich gelagerten Fall des Pyrrol-Kaliums kam Wrackmeyer aufgrund des ^{14}N -NMR-Daten zum gleichen Ergebnis³²⁾.

Diese Überlegungen müssen noch überprüft werden, z.B. an einem Kryptat-stabilisierten N-Natrium-methylamino-dimethylboran, für das eine ionische Struktur angenommen werden kann.

Anders liegt der Fall bei einem Diborylamin-Anion I. Hier hat die negative Ladung formal die Möglichkeit, zu delokalisieren zu einem Allen-Analogon II. Dieses Teilchen ist isoelektronisch



mit Iminoboranen $\text{>B} - \text{N} = \text{C}<$, mit Dialkyliden-ammoniumkationen $\text{>C} = \text{N}^+ = \text{C}<$ und mit Bisaminoboreniumkationen $\text{>N}^+ - \text{B}^+ - \text{N}<$.

Iminoborane, normalerweise dimer, liegen bei raumerfüllenden Substituenten monomer vor¹³⁵⁾ und weisen dann eine Allen-Struktur auf, wie eine Röntgenstrukturanalyse an $\text{Ph}_2\text{C} = \text{N} - \text{B}(\text{mesityl})_2$ ¹³⁶⁾ und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $\text{tBu}_2\text{C} = \text{N} - \text{BR}_2$ ¹³⁵⁾ und $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{N} - \text{BMe}_2$ ¹³⁷⁾ belegen. Bei Dialkylidenammoniumkationen liegen IR-Spektren eine lineare Struktur nahe¹³⁸⁾, die auch für Bisaminoboreniumkationen angenommen wird. Die äußerst geringe Auftrittswahrscheinlichkeit von 1.3.2-Diazaboroliden-Kationen $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{B}^+$ im Massenspektrum von Diazaborolidinen¹³⁹⁾ im Gegensatz zu der von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}^+$ in dem von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BX}$ läßt sich darauf zurückführen, daß im ersten Fall kein lineares NBN-Gerüst möglich ist.

Das Diborylamin-Anion darf also auch isoster mit den genannten Vergleichsverbindungen erwartet werden und verspricht interessante spektroskopische Eigenschaften. An einem noch darzustellenden Kronenether-Natrium-Derivat sollten sich diese ermitteln lassen (s. auch 1.6). Die starke Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von N-Lithium-bis-(9-bora-bicyclononyl)amid (43.3ppm in THF)¹⁰²⁾ im Vergleich zum $(9\text{-BBN})_2\text{NH}$ (60.3ppm) kann bereits im Sinne eines Kontaktionenpaares $\text{Li}^{\oplus} (9\text{-BBN})_2\text{N}^{\ominus}$ mit linearer BNB-Einheit interpretiert werden. Die orthogonalen B-N-Einheiten lassen dann einen $\delta^{11}\text{B}$ -Wert im Bereich für Monoaminoborane ($\sim 45\text{ppm}$) erwarten, wie er ja auch beobachtet wird.

Anmerkung bei der Korrektur:

Eine von J. Kroner dankenswerterweise durchgeführte "ab initio"-Rechnung STO-3G liefert für ein Aminoborananion H_2BNH^- einen BN-Abstand von $1.34 \text{ \AA}$, für H_2BNHLi einen Wert von $1.38 \text{ \AA}$, ähnlich dem für H_2BNH_2 .

1.5 N-Lithio-amino-dimethylborane als Reagens

1.5.1 Vorbemerkungen

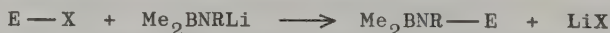
Wie vorstehend gezeigt, sind nur unter eng begrenzten Bedingungen N-Lithioaminoborane in reiner Form darstellbar. Es galt nun noch zu klären, ob sich diese Verbindungen als Reagenzien für die Synthese weiterer N-funktioneller Aminoborane eignen oder ob auch hier Nebenreaktionen stören.

Zu diesem Zweck wurde eine Reihe kovalenter Halogen-Element-Verbindungen mit 2 zur Reaktion gebracht, die meist so gewählt wurden, daß bislang unbekannte Verbindungen resultieren.

Die Untersuchungen dienten mehr dem Abstecken der Anwendungsbreite als einer stofflich systematischen Variation. Dabei wurden nach Möglichkeit bei Organoelementverbindungen die Methylderivate eingesetzt und zwar aus folgenden Gründen: Es sollte ein möglichst geringer sterischer Einfluß des Organylrestes bei möglichst hoher Stabilität der Verbindung gewährleistet sein*, die ^1H -NMR-Spektren sollten möglichst einfach sein und die Organylreste sollten die elektronische Struktur so wenig wie möglich beeinflussen, die $\delta^1\text{H}$ -Werte der Reste aber als empfindliche Sonde dafür dienen**.

1.5.2 Reaktionen mit Nichtmetallhalogeniden

Verbindungen des Typs Me_2BNRLi wurden mit Halogeniden des Arsens, Siliziums und Bors zur Reaktion gebracht nach



Die Reaktionsbedingungen, Produkte und Ausbeuten enthält Tab.10.

Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch NMR- und Massenspektren, teilweise - soweit sie in reiner Form abtrennbar bzw. noch unbekannt waren - auch durch Elementaranalysen. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert und gelten für kleine Ansätze und kleine, sehr reine Fraktionen. Kontrollversuche bei den Umsetzungen zu 36 und 40 zeigten keinen signifikanten Unterschied zwischen den Methoden a) und b) (vgl.Tab.10).

* R-substituierte Spezies genügen zwar dem erstgenannten Anspruch am besten, gewöhnlich aber dem zweiten nicht mehr.

** Et, $^i\text{Prop}$, ^tBu oder Ph-Reste stabilisieren möglicherweise Verbindungstypen, die im folgenden als wenig stabil beschrieben werden.

$\text{Me}_2\text{BNMeLi} \cdot \text{TMEDA}$, 2b, ist als Reagens ebenfalls verwendbar*, erzeugt jedoch dann Probleme, wenn sich die Siedepunkte von Produkt und TMEDA kaum unterscheiden, oder der Reaktand mit freiwerdendem TMEDA eine Reaktion eingeht. Me_2BBr z.B. bildet $[\text{TMEDA} \cdot \text{BMe}_2]\text{Br}^{142}$; daher muß Me_2BBr in doppelter Menge eingesetzt werden¹¹¹).

Tab.10: N-funktionelle Amineborane aus Reaktionen von Me_2BNLiR mit Arsen-, Silizium- und Borhalogeniden

R	Halogenid	Methode, Ansatz (mmol)	Identifizierte Produkte und Nebenprodukte	Ausbeute [%]
Me (<u>2</u>)	Me_2AsCl	b, 50	$\text{Me}_2\text{BNMeAsMe}_2$ <u>22</u>	66
	Me_2SiCl_2	c, 35 (1:2)	$(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{SiMe}_2$ <u>30</u>	52
	$\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_2\text{Br}$	d, 12 (1:1)	$(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{SiMe}_2$ <u>30</u>	20
	SiCl_4	a, 38 (1:1)	$\text{Me}_2\text{BNMeSiCl}_3$ <10% $(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{SiCl}_2$ $(\text{Me}_2\text{BNMe})_3\text{SiCl}$ $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ SiCl_4	-
	$(\text{BrMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$ <u>33</u>	a, 18 (1:2) $\leq 0^\circ\text{C}$	$\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_2\text{NMeSiMe}_2\text{Br}$ <u>31</u> <u>2</u> , <u>23</u>	74
		a, 10 (1:2) $\sim 25^\circ\text{C}$	<u>31</u> , <u>4</u> , $\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{NMe})_2\text{BMe}$ <u>34</u>	-
	<u>31</u>	a, 7 (1:1)	$\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{NMe})_2\text{BMe}$ <u>34</u> Cyclosilazan	-
	$(\text{BrMeB})_2\text{NSiMe}_3$ <u>35</u>	a, 10 (1:2)	$\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BMeNMe})_2\text{BMe}$ <u>37</u> $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}$ <u>36</u>	45
	Me_2BBr	b, 50	$(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}$ <u>36</u>	43
	ClBMeNMe_2	a, 40	$\text{Me}_2\text{BNMeBMeNMe}_2$ <u>39</u>	41
SiMe_3 (<u>14</u>)	$\text{ClB}(\text{NMeCH}_2)_2$	b, 58	$\text{Me}_2\text{BNSiMe}_3\text{B}(\text{NMeCH}_2)_2$ <u>38</u>	46
NMe (<u>12</u>) ²	Me_2BBr	a, 16 b, 110	$(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NNMe}_2$ <u>40</u>	58 68
	Me_3SiCl	b, 20	$\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ <u>45</u>	58

Methode a: eingewogenes, festes N-Lithio-Derivat in Et_2O gelöst.

Methode b: N-Lithio-Derivat nach Darstellung ohne Isolierung weiterverarbeitet.

Methode c: wie b, 2 dargestellt mit LiMe in Et_2O .

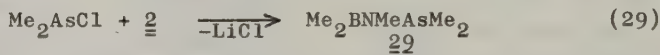
Methode d: 2b eingewogen.

* z.B. wurden so $\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_3$, $\text{Me}_2\text{BNMeB}(\text{NMeCH}_2)_2$ und $\text{Me}_2\text{BNMeBMe}_2$ erhalten¹¹¹).

1.5.2.1 Reaktion mit Dimethylchlorarsin

Das Phosphoratom in (Phosphinoamino)boranen kann mit seinen unbesetzten, tiefliegenden d-Orbitalen mit der BN- π -Bindung eine Wechselwirkung eingehen und/oder diese durch die Raumerfüllung seiner Substituenten beeinflussen³⁰⁾. $\text{Me}_2\text{B}-\text{NMe}-\text{PMe}_2^*$ dimerisiert im Gegensatz zu $\text{Me}_2\text{BNMeNMe}_2$. Erst bei 140°C zerfällt es in Me_3P und $\underline{4}$ ³⁰⁾ während z.B. $\text{Me}_2\text{BNMeP}(\text{NMeCH}_2-)_2$ offenbar zu Diphosphazan und Diborylamin symmetrisiert³⁰⁾. Da die Me_2As -Gruppe weniger basisch als die Me_2P -Gruppe ist, sollte das homologe (Arsinoamino)boran monomer bleiben. Zwar sind einige (Arsinoamino)borane bekannt¹⁴³⁾, $\text{Me}_2\text{BNMeAsMe}_2$, 29, als interessantester und einfachster Vertreter jedoch noch nicht.

29 entsteht ohne Nebenprodukte aus Me_2AsCl und 2, ist unzersetzt destillierbar und zeigt dabei keine Dimerisierung oder Symmetrisierung.



1.5.2.2 Reaktionen mit Siliziumhalogeniden

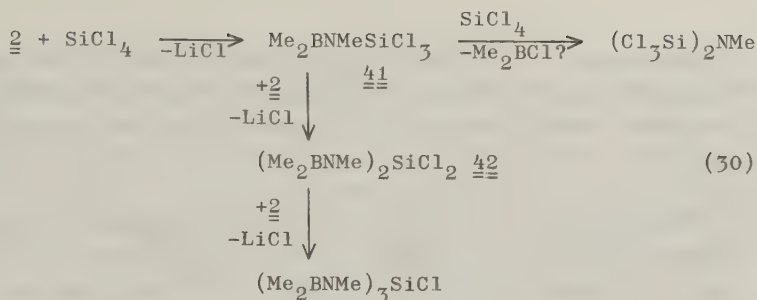
Silylaminoborane sind in großer Vielfalt bekannt^{26,30)}. Hier galt es zu prüfen, ob die "Lithium-Methode" etwa im Vergleich zur Silazanspaltung den synthetischen Vorteil milder Reaktionsbedingungen voll ausspielen kann und sich z.B. zur Darstellung Si-funktioneller (Silylamino)borane z.B. $\text{Cl}_3\text{SiNMeBMe}_2$ oder zum Aufbau einer BNSiNB- bzw. BNSiNSiNB-Kette eignet.

Die Reaktion von 2 mit einem Äquivalent SiCl_4 setzte schon bei -78°C ein, führte aber trotz der milden Reaktionsbedingungen zu keinem einheitlichen Produkt**.

Nach elementaranalytischen Befunden und den Massenspektren entstand eine Mischung aus $\text{Me}_2\text{BNMeSiCl}_3$, $(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{SiCl}_2$ (Hauptprodukt), $(\text{Me}_2\text{BNMe})_3\text{SiCl}$, SiCl_4 und $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NMe}$. Die Bildung dieser Produkte kann man sich nach (30) vorstellen.

* $\text{Me}_2\text{BNMePMe}_2$ ist auch auf dem Wege über 2 und Me_2PCl zugänglich¹⁴¹⁾.

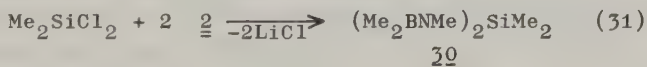
** Eine Variation der Reaktionsbedingungen und die Anwendung eines 40 proz. SiCl_4 -Überschusses brachten keine Verbesserung¹⁴¹⁾.



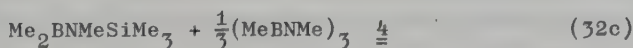
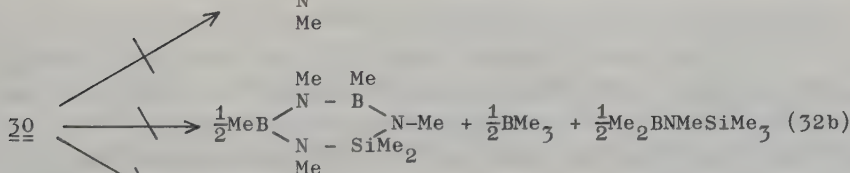
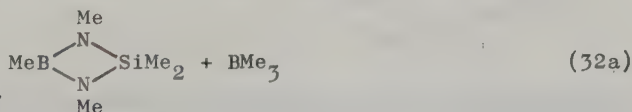
Offenbar konkurrieren entstehendes $\underline{41}$ und SiCl_4 um $\underline{2}$ und zwar auch bei SiCl_4 -Überschuß, denn selbst $\underline{42}$ fängt noch $\underline{2}$ ab. Hexachlordisilazan könnte aus $\underline{41}$ bei der Spaltung der B-N-Bindung durch SiCl_4 entstehen. Die dabei entstehende geringe Menge Me_2BCl wurde aber nicht gefunden.

Das Versuchsergebnis ist als vorläufig zu werten, da die Möglichkeiten, das Produktgemisch durch fraktionierte Destillation oder Kristallisation aufzutrennen oder durch Derivatbildung weiter zu identifizieren, nicht ausgeschöpft wurden.

Me_2SiCl_2 reagiert mit $\underline{2}$ glatt und in hoher Ausbeute zum Bis(borylamino)silan $\underline{30}$ gemäß (31)*.

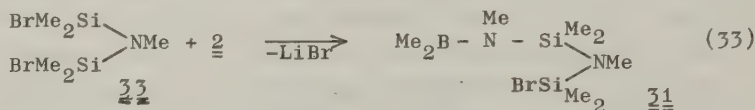


Außer Spuren von Hexamethylborazin $\underline{4}$ und eines Silaborazins(?), die in den NMR-Spektren des geringen Nachlaufs erkennbar waren, entstehen keine Neben- oder Zersetzungsprodukte, etwa nach (32), auch nicht nach dreitägigem Erhitzen auf 80°C .



* $\underline{30}$ konnte nach Abschluß dieser Arbeiten von Storch auch über $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMeLi})_2 + 2\text{Me}_2\text{BBr}$ dargestellt werden⁽⁴⁵⁾.

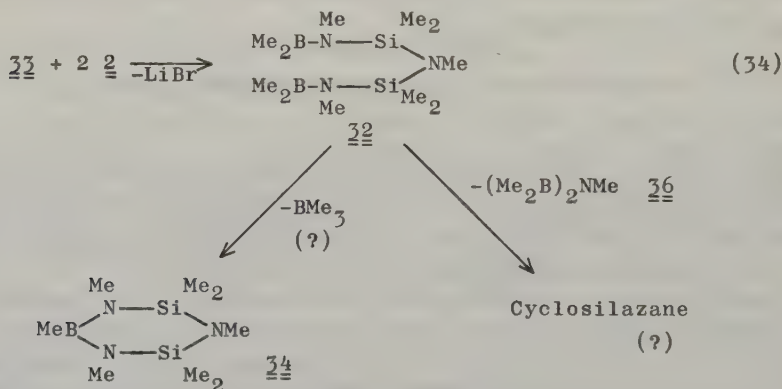
Wird 1,3-Dibrom-pentamethyldisilazan 33 mit zwei Äquivalenten 2 bei $<0^{\circ}\text{C}$ umgesetzt, so erfolgt die Reaktion so langsam, daß die erste Stufe der Reaktion in 74 proz. Ausbeute isoliert werden kann (nach 33)



$$\begin{aligned} \delta^1\text{H}: & 2.73(1), 2.55(1), 0.60(2), 0.45(2), 0.60(2) \text{ ppm} \\ \delta^{11}\text{B}: & 52.0 \text{ ppm} \end{aligned}$$

31 ließ sich destillativ nur unvollständig von Resten an 33 befreien.

Kann 33 mit 2 (1:2) längere Zeit bei Raumtemperatur reagieren, erfolgt die nucleophile Substitution auch am zweiten Si-Atom. Anstelle der erwarteten BNSi-Kette 32 entstanden



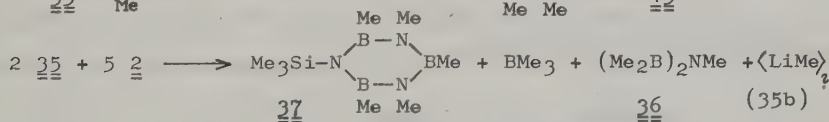
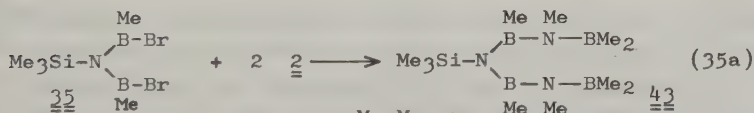
gemäß NMR-Spektren das Diborylamin 36³³⁾ und das Disilaborazin 34¹⁴⁴⁾ als Zersetzungsprodukte. Dies legt eine Zersetzung von 32 gemäß (34) nahe. Allerdings wurden NMR-Signale für BMe_3 nicht gefunden und solche für Cyclosilazane nicht zugeordnet.

Zur Kontrolle wurde das nach (32) isolierte Monobromderivat 31 mit einem Äquivalent 2 zur Reaktion gebracht und der Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch verfolgt.

Danach wird 31 erst im Laufe von vierzehn Tagen einigermaßen vollständig verbraucht, dabei tritt wieder das ^{11}B -NMR-Signal von 36 auf, während das MeB/MeSi:NMe -Intensitäts-Verhältnis kleiner wird. Um eventuell vorliegende BNSi-Ketten thermisch nicht zu zerstören, wurde das Rohprodukt i. Vak. bei Raumtemperatur umkondensiert. Das bei -196°C aufgefangene Kondensat enthielt vorwiegend das Disilaborazin 34 neben geringen Mengen einer unidentifizierten Verbindung ($\delta^{11}\text{B}=52.2\text{ppm}$), die nicht mehr mit 31 identisch ist. Der geringe Rückstand der Kondensation bestand vorwiegend aus der unidentifizierten Verbindung (32?), neben geringen Anteilen 34. Das MeB/MeSi:NMe -Verhältnis des Rückstands ist größer (9:3) als das des Kondensats (6:3) und läßt zusammen mit dem $\delta^{11}\text{B}$ -Wert die Vermutung zu, daß es sich um 32 handelt. Für die Isolierung einer Verbindung war die Menge jedoch zu gering.

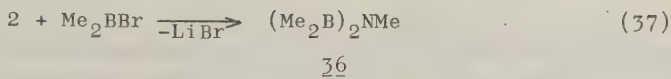
1.5.2.3 Reaktionen mit Halogen-Boranen

Ebenfalls zum Aufbau einer Kette, und zwar einer sieben-gliedrigen B-N-Kette, sollte die Umsetzung von 2 mit B,B'-Dibromdimethyl-N-trimethylsilyldiborylamin 35 gemäß (35a) führen.



43 ist aber unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil. Es bilden sich bei Raumtemperatur BMe_3 , $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}$ und das N-silylierte Borazin 37. Dieses kann als farblose, viskose Flüssigkeit isoliert werden. Danach findet keine intramolekulare Borazinbildung statt, da dieser Ringschluß ausschließlich unter BMe_3 -Abspaltung ablaufen müßte.

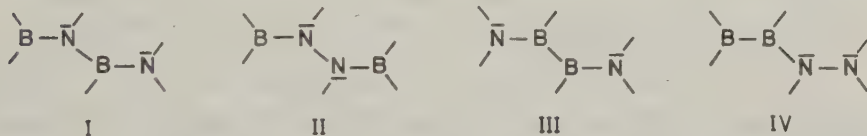
Vahrenkamp⁵⁰⁾ und Storch³⁰⁾ finden beim Versuch zur Darstellung von $(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{BMe}$ ebenfalls BMe_3 , $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}$ neben dem Hexamethyl-



Reines 36 läßt sich unzersetzt destillieren (103°C/720 Torr) und erlaubt damit seine vollständige Charakterisierung.

(Massen-, PE-, ¹⁴N-NMR, ¹³C-NMR-Spektren; siehe 1.5.2.4.7)

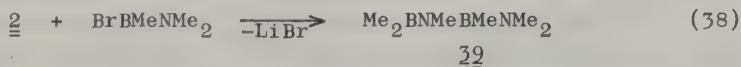
Aus EHT-Rechnungen ^{8,129,130}) wurde geschlossen, daß von den mit Butadien isoelektronischen BN-Systemen I-IV I das stabilste und



Butadien-ähnlichste sein soll. Ein Vertreter des Typs I wäre somit interessant hinsichtlich seiner π -Elektronen-Verteilung (betrachtet als Butadien-Analogon, oder als push-pull-substituiertes BN-System) als auch hinsichtlich seiner Stabilität als unsymmetrisches Diborylamin.

Während Verbindungen vom Typ II¹⁰⁸⁾ und III^{50,154)} bekannt und gut untersucht sind, entzog sich bisher eine Verbindung des Typs I der Darstellung durch Silazanspaltung von $\text{Me}_2\text{NBMeNHSiMe}_3$ mit Me_2BBr und von $\text{Et}_2\text{BNHSiMe}_3$ mit ClBMeMe_2 ⁵⁰⁾.

Aus 2 und BrBMeNMe_2 konnte nun die permethylierte Verbindung 39, gemäß (38) dargestellt werden.



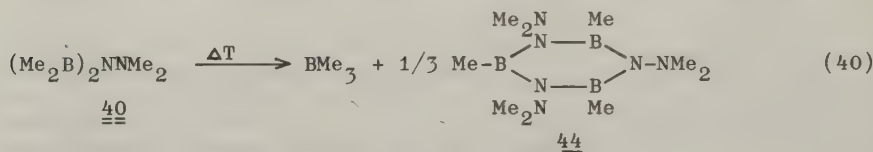
Die farblose Flüssigkeit siedet unzersetzt bei 43-45°C/21 Torr.

In Analogie zu Reaktion (38) gewinnt man nach (39) das zu 39 isomere 1,1-Bis(dimethylboryl)-2,2-dimethylhydrazin 40 in 60-70 proz. Ausbeute frei von Nebenprodukten. Dieses ist sowohl ein N-substituiertes Diborylamin, als auch ein N,N-diboryliertes Hydrazin.



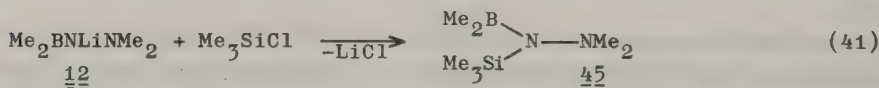
Das einzige bisher bekannte Molekül dieses Typs, das 1,1-Bis(di-phenylboryl)-Derivat^{45,99)} zeigt überraschende Eigenschaften: Es bleibt selbst bei 185°C unzersetzt und das Dipolmoment seiner Lösungen ist konzentrationsabhängig. Im Gegensatz zu diesem sollte 40 eine Klärung der elektronischen Verhältnisse an den Boratomen durch NMR-Daten ermöglichen.

40 ist monomer (kryoskopisch (in Benzol) und massenspektroskopisch) und übersteht dreistündiges Erhitzen auf 160°C ohne merkliche Zersetzung. Die für ein Diborylamin zu erwartende Zersetzung nach (40)^{30,50)}, die zu dem bislang noch unbekannten Tris-(N-amino)-borazin 44 führen könnte, findet selbst bei 160°C nicht statt.



40 addiert bei RT 1 Mol BH_3 (in THF).

Zur Absicherung der Struktur von 12 konnte 1-Dimethylboryl-1-trimethylsilyl-2,2-dimethylhydrazin, 45, nach (41) dargestellt werden.



1.5.2.4 Spektroskopische Daten

1.5.2.4.1 Dimethylarsino-methylamino-dimethylboran, 29

Die NMR-Daten in Tab.11 belegen die Verwandtschaft von 29 mit dem Phosphinoaminoboran deutlich. Die Wirkung von Verdrillung und π -Akzeptorstärke der Me_2As -Einheit ist kaum geringer als die der Phosphinogruppe ($\Delta^{11}\text{B}=1.5\text{ppm}$).

Im Vergleich zu 1 zeigt sich deutlich der Elektronenabzug durch einen beträchtlichen Abschirmungsverlust des ^{11}B -Kerns ($\Delta = 4.5\text{ ppm}$) der B-CH_3 - ($\Delta = 0.18\text{ ppm}$) und der N-CH_3 -Protonen ($\Delta = 0.11\text{ ppm}$). Falls die sehr starke Bande bei 1340 cm^{-1} im IR-Spektrum von 29 einer Schwingung mit hohem ν_{BN} -Anteil entspricht (^{10}B -Schulter bei 1355 cm^{-1} , kaum B-N-As-Kopplung), dann rückt ν_{BN} in die Nähe der

Tab.11: NMR-Daten von 29 und einiger Vergleichsverbindungen

	$\delta^1\text{H}$ [ppm]				$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	LM
	BMe	NMe	AsMe	sonst.	[ppm]	[ppm]	
$\text{Me}_2\text{BNMeAsMe}_2$, <u>29</u>	0.33 0.48	2.78	1.06		30.2	-276	-
$\text{Me}_2\text{BNMePMe}_2$ ³⁰⁾	0.47 (br. Mult.)	2.74D	-	1.14D (PMe)	51.7	-276	CH_2Cl_2
Me_2BNMeH , <u>1</u>	0.22	2.67D	0.90		45.7	-282	Pentan
$\text{Me}_2\text{NAsMe}_2$ ¹⁴³⁾		2.41	0.90		-		-

ν_{BN} -Bande von Thiophosphinylaminoboranen $\text{Me}_2\text{BNMeP(S)Me}_2$: $\nu_{\text{BN}} = 1312\text{cm}^{-1}$ ³⁰⁾) und gibt damit ebenfalls einen Hinweis auf eine BN-Bindungsschwächung in 29.

Auch das Photoelektronenspektrum von 29 weist Analogie zu dem des Phosphino-Derivats ¹⁰⁹⁾ auf. In einem MO-Schema (Abb.12) sind die Lagen der Orbitale und der ihnen zugrundeliegenden Wechselwirkungen aufgeführt und verglichen. (Es müssen bei dieser wie den folgenden PE-Diskussionen die üblichen, in Abschnitt B 2 angeführten Voraussetzungen erfüllt sein).

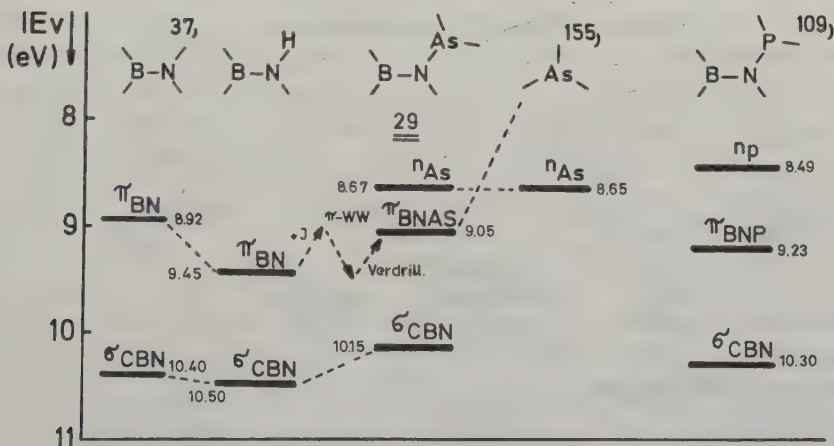
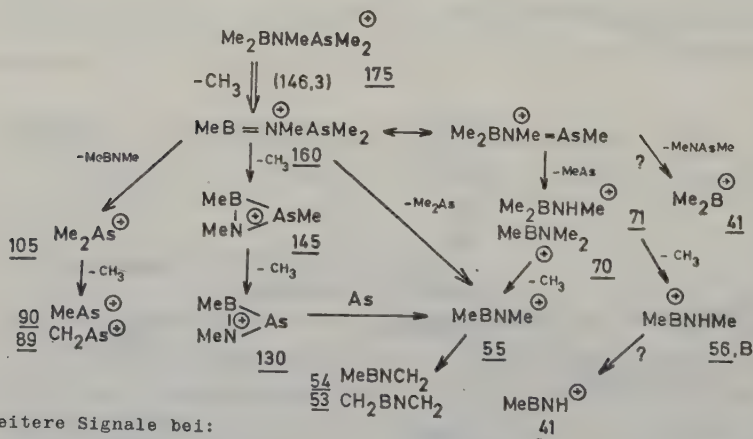


Abb.12: Korrelationsdiagramm für 29 (bis 11 eV, - = Me)

Die Lage des nichtbindenden freien Elektronenpaares am Arsen ist praktisch dieselbe, wie im AsMe_3 . Der gleiche Effekt wird auch

beim Übergang von PMe_3 zu $\text{Me}_2\text{BNMePMe}_2$ beobachtet¹⁰⁹⁾. Die Lage des π_{BNAs} -Orbitals läßt eine Aussage über den $\text{NAS}-\pi$ -Beitrag nicht zu. Erkennbar ist nur die Summe aus +I-Effekt der Me_2As -Gruppe (der auch σ_{CBN} anhebt und ähnlich wirken sollte, wie der der CH_3 -Gruppe beim Übergang von Me_2BNHMe zu Me_2BNMe_2), eventueller schwacher $\text{NAS}-\pi$ -Wechselwirkung und eines Verdrillungseffekts durch den Raumanspruch des Arsen-Substituenten. Die jeweilige Tendenz, nicht jedoch Einzelbeträge, sind Abb.12 zu entnehmen.

Auch die Fragmentierung von 29 im Massenspektrum entspricht in etwa der des Phosphinoaminoborans³⁰⁾. Auch hier tritt das Molekulation in hoher Intensität auf, Basispeak ist jedoch das M-15-Ion im 15 eV-Spektrum bzw. das Me_2As -Bruchstück im 70 eV Spektrum. Hoch- und Niedervoltsppektren unterscheiden sich nicht grundlegend, einen Fragmentierungs- und Zuordnungsvorschlag enthält Abb.13.



weitere Signale bei:

- 147: ?
- 120: Me_3As^+ oder Me_2AsNH^+
- 107: $\text{Me}_2\text{AsH}_2^+$
- 103: $\text{CH}_2\text{AsCH}_2^+$
- 43: CH_2NCH_3

Abb. 13: Fragmentierung von 29

1.5.2.4.2 Bis(dimethylboryl-methylamino)-dimethylsilan, $\underline{\underline{30}}$

Tab.12: NMR-Daten von $\underline{\underline{30}}$ und einiger Vergleichsverbindungen

	$\delta^1\text{H}$ [ppm]				$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	LM
	BMe	NMe	SiMe	sonst.			
$(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{SiMe}_2$, $\underline{\underline{30}}$	0.37	2.70	0.31		52.2	-268	Pentan
$\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_3^{30)}$	0.35	2.67	0.19		51.2	-287	CH_2Cl_2
$(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{BMe}^{30)}$	0.37						
$(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{BMe}^{30)}$	0.59	2.85	-	0.47 ^{b)}	61.3 ^{a)}	-260	CH_2Cl_2

Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von $\underline{\underline{30}}$ ist im Vergleich mit dem von $\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_3$ nur geringfügig tieffeldverschoben ($\Delta=1.0$ ppm), auch die ^1H -NMR-Daten (Tab.12) zeigen starke Ähnlichkeit bei den BCH_3 - und N-CH_3 -Resonanzen. Man darf also annehmen, daß $\underline{\underline{30}}$ aus Gerüsteinheiten besteht, die dem in $\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_3$ und nicht denen im Bis(borylamino)boran mit seinen gegen die N_2B -Ebene verdrehten Me_2B -Gruppen³⁰⁾ entspricht.

Die einer ν_{BN} -Schwingung zugeordnete intensivste Bande im IR-Spektrum bei 1330 cm^{-1} liegt im Erwartungsbereich für BNSi-Verbindungen.

Die ersten Banden im PE-Spektrum von $\underline{\underline{30}}$ sind in Form und Lage ebenfalls denen von $\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_3$ sehr ähnlich. Auffallend ist die Aufspaltung der ersten, einem BNSi- π -Orbital zugeschriebenen Bande.

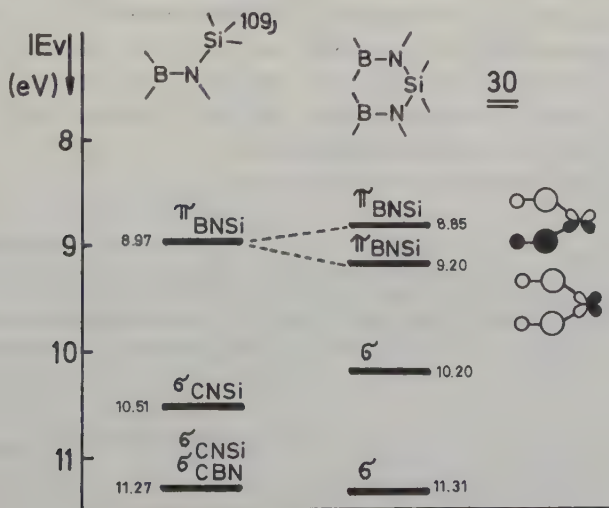
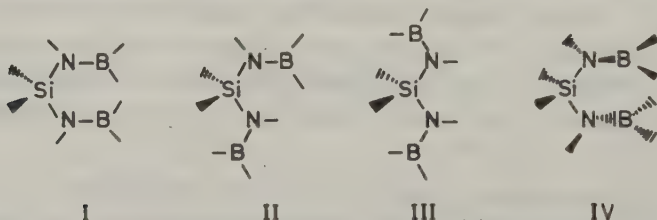


Abb.14: Orbitalschema (bis 11.5 eV) für $\underline{\underline{30}}$

Man kann für diese Aufspaltung eine geringe N-Si-N- π -Wechselwirkung verantwortlich machen, wie sie in Abb.14 durch eine $\pm$ -Kombination der BN- π -Orbitale mit einer $\pm$ -Kombination geeigneter d_{Si} -Orbitale (z.B. $d_{xy}^+d_{yz}^+$, wenn xz die π -Knotenebene ist) angedeutet ist. Die d-Orbital-Koeffizienten dürfen sicher als klein angenommen werden.

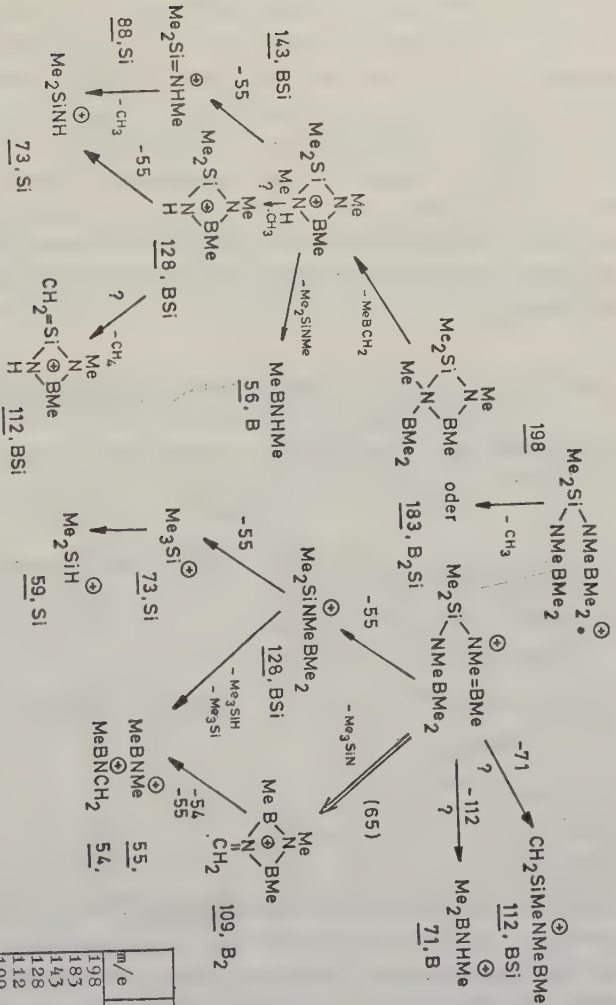
Aber auch "through bond"- oder "through space"-Wechselwirkungen können zur Erklärung der Aufspaltung dienen, allein schon im Hinblick auf strukturelle Erfordernisse, die ein Molekülmodell von 30 aufzeigt. Danach sind die koplanaren Konfigurationen I-III nicht möglich. Das Modell sagt für IV die geringsten Van-



der-Waals-Kontakte voraus. In IV aber wären N_2Si - π -Überlappungen durch Verdrillung erschwert*.

Im Massenspektrum von 30 findet man weder bei 70 noch bei 15 oder 10 eV ein Molekülion, im Gegensatz zu Spektren anderer Silylaminoborane z.B. dem des isomeren $Me_3SiNMeBMeNMeBMe_2$ ³⁰). 30 zeigt jedoch eine ganze Reihe von Signalen bei denselben Massenzahlen wie das Isomere, nämlich bei 143, 128, 109 und 112. In Abb.15 werden Fragmentierungswege vorgeschlagen. Nur der Übergang $183^+ \rightarrow 109^+ + 74$ ist durch einen "metastabilen Peak" $m^*=64.9$ belegt, alle anderen Übergänge jedoch plausibel.

* In dem von 30 abgeleiteten Di-NH-Derivat sollten einer koplanaren Einstellung nach II oder III nurmehr geringe sterische Hinderungen entgegenstehen. Sollte eine Röntgenstrukturanalyse hier ein planares $(BN)_2Si$ -Gerüst finden, so dürfte man annehmen, daß ein Energiegewinn durch $(pd)\pi$ -Wechselwirkung diese Hinderung kompensiert. Versuche, diese Verbindung aus Me_2SiCl_2 und 2 Me_2BNHLi darzustellen, mißlingen bisher.



weitere Signale bei:

- 103: ?
56: Me₃B oder Me₂BNI
45: MeSiH₂
43: CH₃Si oder CH₂=NMe
42: CH₃Si oder CH₂=N=CH₂
41: Me₂B

m/e	% Intensität	
	70eV	15eV
198	—	—
187	100%	100%
143	12	28
128	16	4
112	19	2
109	20	7
103	—	5
88	11	5
83	12	6
77	71	—
71	5	11
59	13	—
56	9	15
55	4	3
54	4	—
45	9	—
43	4	1
42	3	1
41	15	1

Abb. 15: Fragmentierung von 30

1.5.2.4.3 Reaktion von Me_2BNLiMe , 2, mit SiCl_4

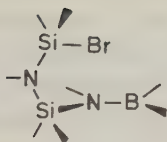
Das aus der Umsetzung nach (30) erhaltene Produktgemisch erlaubt zwar die massenspektroskopische Identifizierung von $(\text{Me}_2\text{BNMe})_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n=0,1,2$ und 3) sowie von wenig $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NMe}$, nicht jedoch eine Zuordnung von NMR-Signalen. Die ^1H -NMR-Verschiebungen dieser Verbindungen sind in den Signalen bei 2.93(1) ppm, 2.80(4) ppm; NMe und 0.48(10) ppm BMe enthalten. auch im ^{11}B -NMR-Spektrum ist nur ein einziges Signal bei 55,3 ppm zu sehen. Im wesentlichen stammen diese Werte vom Hauptprodukt $(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{SiCl}_2$.

1.5.2.4.4 1-Brom-3-(dimethylboryl-methylamino)-pentamethyldisilazan, 31

Tab.13: NMR-Daten von 31 und einiger Vergleichsverbindungen

	$\delta^1\text{H}$ [ppm]					$\delta^{11}\text{B}$	LM
	<u>BMe</u>	<u>BNMeSi</u>	<u>SiNMeSi</u>	<u>SiMe</u>	<u>Si(Br)Me</u>	[ppm]	
$\text{BrMe}_2\text{Si-NMe-BMe}_2$ ¹⁴⁴⁾	0.53	2.76	-	-	0.71	53.1	CH_2Cl_2
$\text{Me}_2\text{Si-NMe-BMe}_2$	0.44	2.72	2.55	0.32	0.61	52.0	-
Me_2SiBr , <u>31</u>							
$\text{Me}_2\text{Si-NMe-BMe}_2$ ¹⁴⁴⁾	0.41	2.70	2.53, 2.45	0.25, 0.18	0.63	52.6	CH_2Cl_2
a) MeN ^{b)}			b)	a)	c)	d)	
d) $\text{Me}_2\text{Si-NMe-SiMe}_2\text{Br}$							
$\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$ ¹⁴⁴⁾	-	-	2.66	-	0.68	-	-
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMeBMe}_2)_2$, <u>30</u>	0.37	2.72	-	0.31	-	52.2	-
$\text{Me}_3\text{SiNMeBMe}_2$	0.35 0.37	2.67	-	0.19	-	51.2	CH_2Cl_2

An den in Tab.13 angeführten NMR-Daten fällt die gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen zwischen 31 und 30 auf, was für vergleichbare elektronische Verhältnisse in der $-\text{SiMe}_2-\text{NMe-BMe}_2$ -Gruppe spricht. Lediglich der $\delta^1\text{H}_{\text{BCH}_3}$ -Wert ist in 31 um 0.07 ppm tieffeldverschoben. Eine Beeinflussung durch den Bromsubstituenten über fünf Bindungen ist weniger wahrscheinlich als über den Raum hinweg. Dies macht, zusammen mit der Tatsache, daß das Bromatom nurmehr schwer durch 2 zu substituieren ist, eine "Verknäuelung" des Moleküls wahrscheinlich, dergestalt, daß das Bromatom in die Nachbarschaft der Me_2B -Gruppe gerät und dadurch den paramagnetischen Abschirmungsterm verkleinert. Allerdings ist



der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert nicht außergewöhnlich, d.h. es ist keine lockere Br-B-Koordination anzunehmen. Die Zuordnung der N-CH₃-Signale ist eindeutig, aufgrund der etwas größeren Halbwertsbreite des B-NCH₃ Signals.

Im Massenspektrum von 31 tritt kein Moleküllion auf. Der Zerfall folgt zwei Wegen: Abspaltung von MeBNMe und Abstraktion von Me₂SiNMe vom (M-15)-Ion entsprechend dem Fragmentierungsvorschlag in Abb.16. Ein silizium-freies Bruchstück mit B und Br tritt nicht auf.

Leichte Verunreinigungen im Produkt:

Schwache Signalgruppen bei m/e = 246, 159 werden dem Abbau von Nonamethylcyclotrisilazan (M-15, M-15-87, 87 $\hat{=}$ Me₂SiNMe), die bei m/e = 214, 127, 112 und 98 dem von Octamethyldisilaborazin (M-15, M-15-87 etc.) zugeschrieben.

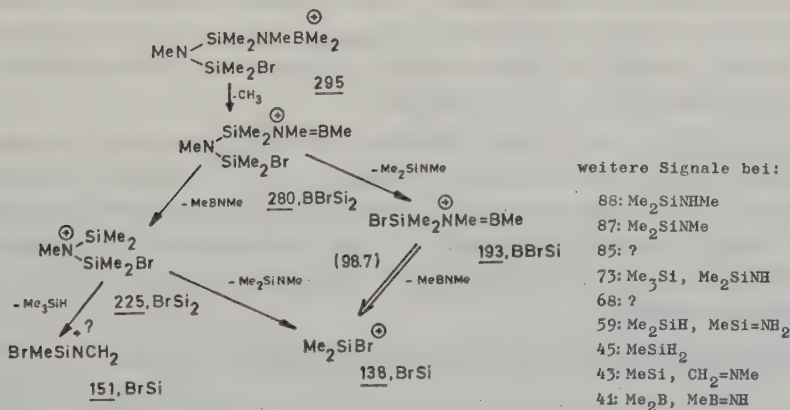
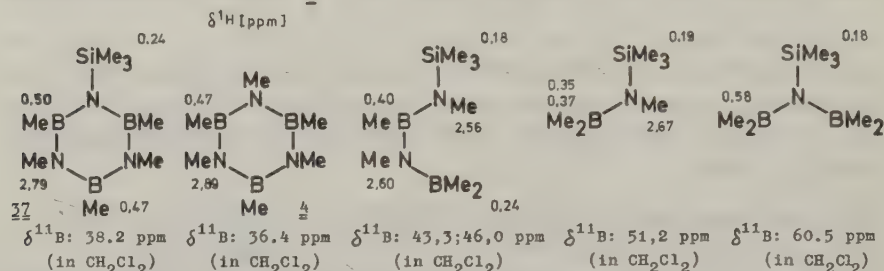


Abb.16: Fragmentierung von 31 (70eV)

1.5.2.4.5 N-Trimethylsilyl-pentamethylborazin, 37

Die Einführung der Me_3Si -Gruppe an einem Stickstoffatom des Borazinsringes bewirkt eine leichte Tieffeldverschiebung des ^1H -NMR-Signals der orthoständigen B-CH_3 -Protonen im Vergleich zum Hexamethylborazin 4 (0.03 ppm), während das der p-ständigen



B-CH_3 -Gruppe konstant bleibt. Die $\delta^1\text{H}$ -Werte der N-CH_3 -Protonen erfahren, verglichen mit 4, eine leichte Hochfeldverschiebung (0.10 ppm).

Das ^{11}B -NMR-Signal liegt um ca. 2 ppm bei tieferem Feld als 4, ist von ähnlicher Halbwertsbreite (185 Hz) und nicht asymmetrisch! Der Me_3Si -Substituent entschirmt also auch das paraständige Boratom geringfügig, möglicherweise nicht nur durch Elektronenabzug, sondern auch durch eine leichte Störung der Planarität (Van der Waals-Kontakte der Me_3Si -Gruppe mit den orthoständigen CH_3 -Substituenten). Auch das ^1H -NMR-Signal der Me_3Si -Protonen ist, verglichen mit $\text{Me}_3\text{SiNMeBMe}_2$ um 0.05 ppm tieffeldverschoben. Da selbst im $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BMe}_2)_2$ der $\delta^1\text{H}_{\text{SiMe}_3}$ -Wert bei 0.18 ppm liegt, ist dieser Effekt der magnetischen Anisotropie eines geringen Borazin-Ringatoms⁵⁰⁾ zuzuschreiben.

Das IR-Spektrum von 37 wird durch die Einführung des Me_3Si -Substituenten verglichen mit dem von $(\text{MeBNMe})_3$, 4¹⁵⁷⁾, schwerer zu interpretieren, weil zum einen die Symmetrie gestört wird und dadurch Entartungen aufgehoben werden¹⁵⁷⁾, zum anderen, weil nun zusätzliche CH_3 -Gruppen mit ihren δ_{CH_3} -Schwingungen mit $\nu_{\text{BN}(\text{E})}$ koppeln und überlagern können.

Zuordnungsvorschläge für einige Banden enthält Tab.14.

Tab.14: Zuordnungsvorschläge für einige IR-Absorptionen von 37

[cm ⁻¹]	Intens.	Zuordnung	
1445	s	} $\nu_{\text{BN}}, \delta_{\text{s,as}}(\text{B,N,SiCH}_3)$	
1393	ss (br.)		
1365	ss (br.)		
1305	m		
915	s	$\rho \text{ CH}_3$	$\nu_{\text{NC}}?$
880	s	$\rho \text{ CH}_3$	
832	s		
760	w		
680	w	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$	$\nu_{\text{NSi}}?$
625	w	$\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$	
305	m	$\delta_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$	

Ein Fragmentierungsschema für das Massenspektrum von 37 enthält Abb.17. Die Zuordnung wird erschwert durch das Fehlen von "meta-stabilen Peaks". Wie beim Hexamethylborazin, 4¹⁰⁸⁾ finden auch hier, ausgehend von M⁺- und (M-15)⁺-Ion, Ringverengungen unter Eliminierung von MeBNMe statt. Auffallend ist, daß die resultierenden Ionen überwiegend noch das Siliziumatom erhalten. Die Bruchstücke mit m/e = 109 und 66 treten nur in untergeordnetem Maße auf. Offenbar wird die positive Ladung an dem am Siliziumatom gebundenen Stickstoffatom vorwiegend lokalisiert und gut stabilisiert.

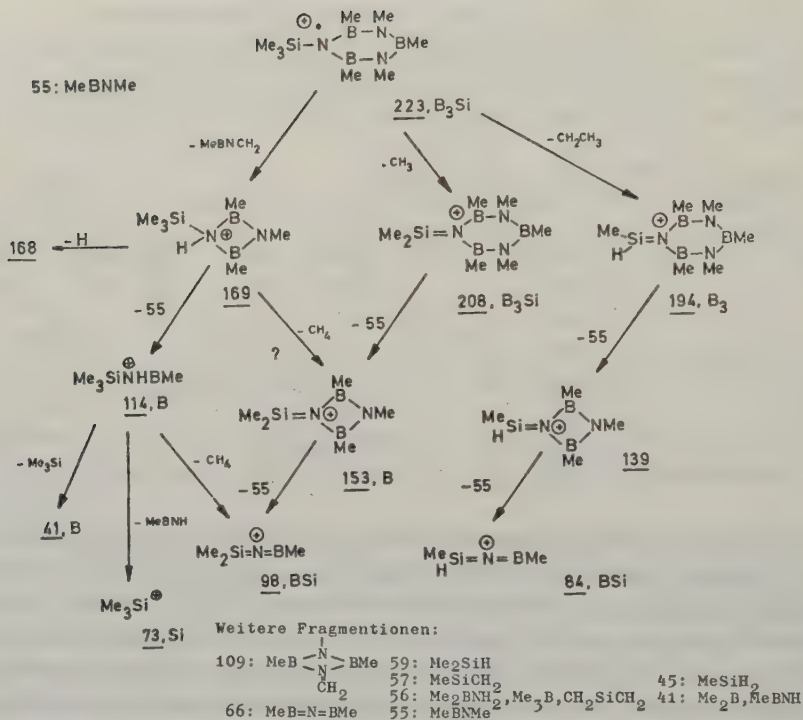
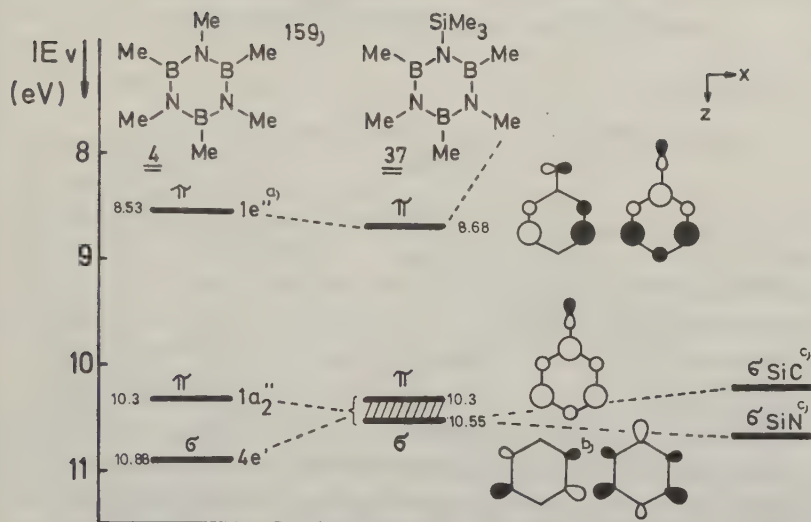


Abb.17: Fragmentierung von 37 (70 eV)

Im Photoelektronenspektrum von 37^{*} ist nicht zu erwarten, daß sich die für das Hexamethylborazin 4 gefundene Orbitalreihenfolge^{158,159} ändert. Die Zuordnung der Banden ergibt sich aus dem Vergleich in Abb.18.

Aus der Tatsache, daß die oberste π -Bande nicht aufgespalten und auch nicht breiter als in 4 ist, läßt sich schließen, daß der pd- π -Wechselwirkung (angedeutet durch kleine Koeffizienten der d_{xy}- bzw. d_{zy}-Orbitale am Silizium) kein wesentlicher Beitrag zukommt, lediglich eine gemeinsame, dem +I-Effekt der Silylgruppe entgegengesetzte Absenkung um 0.15eV wird erreicht (Eine Absen-

* Signale der Verunreinigung N(SiMe₃)₃ (n_N = 8.60, ϵ_{SiC} = 10.38, ϵ_{SiN} = 11.65)¹⁶⁰ beeinträchtigen möglicherweise die Auflösung.



- a) Symmetrierniedrigung durch CH_3 -Gruppen unberücksichtigt
 b) Vereinfachte Darstellung der NR- und BR- σ -Bindungen
 c) in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}^{109}$

Abb. 18: Korrelationsdiagramm (bis 11.5eV) für 37

kung eines der π -Orbitale bis in die Signalgruppe bei 10eV erscheint unwahrscheinlich). Das vollbindende π -MO bleibt etwa lagekonstant während die σ -Orbitale ($4e'$) offenbar induktiv angehoben werden.

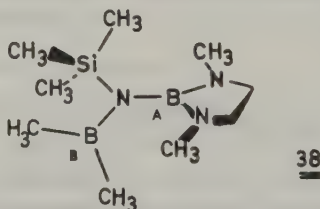
Eine Deformierung der Ringebene durch den raumerfüllenden Me_3Si -Substituenten darf ausgeschlossen werden. Sie sollte die π -Niveaus destabilisieren, was aber nicht beobachtet wird. Für die leichte Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von 37 (und wohl allgemein bei BNSi-Systemen) müssen daher elektronische Effekte verantwortlich sein.

1.5.2.4.6 2-(N-Trimethylsilyl-N-dimethylboryl)amino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin, 38

Tab.15: NMR-Daten von 38 und einiger Vergleichsverbindungen

	$\delta^1\text{H}$ [ppm]					$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]		LM
	BMe	NMe	NMe Borolidinrest	NCH ₂	SiMe	Me ₂ B	-B 	
Me ₂ BNMeSiMe ₃ ³⁰⁾	0.35 0.37	2.67			0.19	51.2	-	CH ₂ Cl ₂
Me ₂ BN(SiMe ₃)B(NMeCH ₂ -) ₂ <u>28</u> (breit)	0.38	-	2.48	3.10	0.15	52.5	29.6	-
Me ₂ BNMeB(NMeCH ₂ -) ₂ ³⁰⁾ <u>28</u>	0.34 0.17	2.65	2.43	3.10	-	44.7	27.7	CH ₂ Cl ₂
Me ₂ NB(NMeCH ₂ -) ₂ ³²⁾	-	2.78	2.55	2.98	-	-	26.5	CH ₂ Cl ₂
Me ₃ SiNMeB(NMeCH ₂ -) ₂ ³⁰⁾	-	2.53	2.51	3.03	0.07	-	23.7	CH ₂ Cl ₂
Me ₂ BN(SiMe ₃) ₂ ³⁰⁾	0.58	-	-	-	0.18	60.5	-	CH ₂ Cl ₂

Für 28 wird aus sterischen Gründen eine weitgehend senkrechte Einstellung der beiden Molekülteile Me₂BNMe- und -B(NMeCH₂-) zueinander diskutiert ³⁰⁾. Für 38 sollte dies in verstärktem Maße gelten:



Dies wird auch aus den NMR-Spektren von 38 deutlich (Tab.15). Das Boratom A wird im ¹¹B-NMR-Spektrum im Vergleich zum genannten N-Me-Derivat noch stärker entschirmt. $\Delta^{11}\text{B}$ beträgt 1.9 ppm im Vergleich mit Dimethylaminoborolidin sogar 3.1 ppm. Während sich die $\delta^1\text{H}$ -Werte der Borolidinprotonen ähneln, absorbieren die B-CH₃-Protonen in 38 bei deutlich tieferem Feld als im N-Me-Derivat ($\Delta^1\text{H}$ = 0.13 ppm), ein Abschirmungsverlust, wie man ihn auch beim Übergang von Me₂BNMe₂ zu Me₂BNMeSiMe₃ ³⁰⁾ findet. Eine Verschiebung, wie sie für Diborylamine typisch ist (0.50-0.60 ppm) wird nicht erreicht.

Von einem Zuordnungsversuch von IR-Banden wird aufgrund der Komplexiertheit des Moleküls und der Komplexität des IR-Spektrums abgesehen. Zwischen 1505 und 1150 cm⁻¹ treten allein vier äußerst in-

tensive Banden mit ^{10}B -Schultern" auf, die ν_{BN} -Schwingungen zugeordnet werden können.

Eine große Zahl von metastabilen Peaks erleichtert die Aufstellung eines Fragmentierungsschemas (Abb.19) für das Massenspektrum von 38.

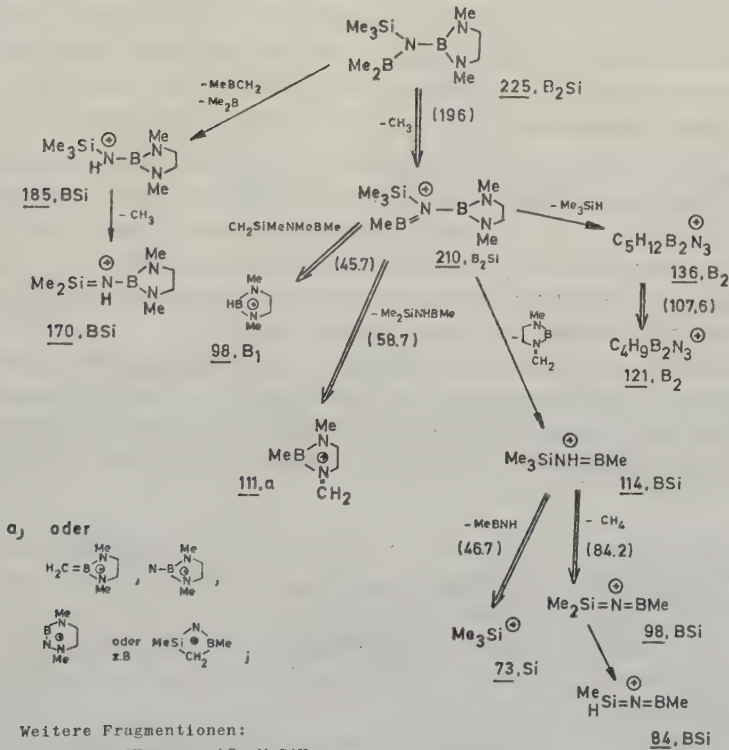


Abb.19: Fragmentierung von 38 (70 und 20 eV)

Der Molekülpeak ist intensiv und wird im 20eV-Spektrum zum Basis-signal. Auch im 70eV-Spektrum erreicht er nahezu die Höhe des (M-15)-Signals. Übertroffen werden beide hier vom Peak bei $m/e=111$, dessen Zuordnung allerdings unsicher ist (siehe Abb.19). Auch hier geht der Zerfall vorwiegend vom (M-15)-Ion aus und trennt im wesentlichen die Silylaminoboran- und die Borolidin-Einheit, die beide für sich die Ladung gut stabilisieren können. In Niedervolt-spek-tren, in denen die Fragmentierung neben der Ladungsstabilisierung stärker auch von Bindungsstärke dirigiert wird, bleiben die Frag-mente im wesentlichen die gleichen. Der Weg über die Ionen bei $m/e=185$ und 170 gewinnt an Gewicht ($m/e=185:10\%v.M^+$ bei 15eV), und spricht damit gegen eine starke exocyclische BN-Bindung.

Das PE-Spektrum von 38 zeigt nach einer scharfen, deutlich abge-setzten Bande eine Gruppe von sich stark überlagernden Banden zwi-schen 9 und 11eV (Abb.20) ohne Schwingungsfeinstruktur. Ohne Mo-dellrechnungen wird eine plausible Zuordnung getroffen, auf der Grundlage eines Molekülmodells, das nur eine zum Borolidinring senkrechte Einstellung der BNSi-Einheit zuläßt:

Das Spektrum von 38 läßt sich durch einfache Addition der Spektren von 1,3,2-Trimethyldiazaborolidin und Trimethylsilylmethylamino-dimethylboran aufbauen. σ - π -Wechselwirkungen zwischen den beiden orthogonalen Systemen wurden dabei vernachlässigt. Das oberste

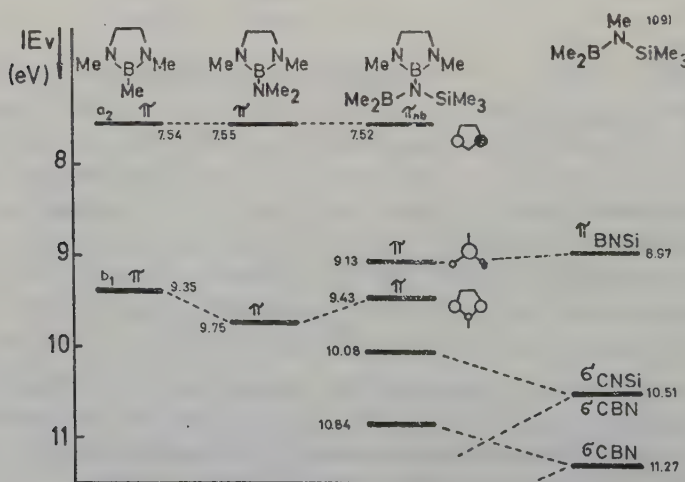
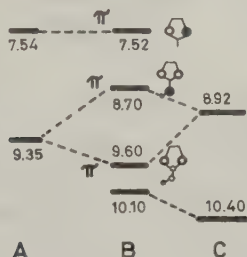


Abb.20: Korrelationsdiagramm (bis 11.5eV) für 38

Orbital ist zweifellos dem π_{nb} -MO des Borolidinringes zuzuordnen. Das π -MO des Silylaminoborans findet sich nur geringfügig abgesenkt bei 9.13 eV wieder. Das vollbindende MO des Borolidins ist im Vergleich zum Aminoborolidin beträchtlich destabilisiert und etwa von der Energie des Orbitals im Methylborolidin. Dies zeigt, daß die π - π -Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülteilen sehr klein ist.



Eine analoge Korrelation zwischen 1,3,2-Trimethylborolidin, A, 2-Dimethylborylmethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin, B, und Dimethylamino-dimethylboran, C, läßt ein deutlich höheres Maß an Wechselwirkung erkennen, erreicht aber bei weitem nicht die eines BN_3 -Systems.

1.5.2.4.7 Pentamethyldiborylamin, $\underline{36}$

NMR- und IR-Daten von Pentamethyldiborylamin, $\underline{36}$ wurden bereits von Vahrenkamp⁵⁰⁾ diskutiert, deshalb seien hier nur noch massen- und photoelektronenspektroskopische Ergebnisse nachgetragen.

Die Massenspektren von $\underline{36}$ bei 70 und bei 17eV unterscheiden sich beträchtlich. Während bei 17eV das (M-15)-Ion den Basispeak liefert und das M^+ -Ion noch 20% von dessen Intensität besitzt - einen Fragmentierungsvorschlag enthält Abb.21 - sind beide bei 70eV nicht mehr zu beobachten. Basispeak ist jetzt das Signal bei $m/e=56$. Interessant ist, daß das Bruchstück $MeB=\overset{+}{N}=BMe$, das man sonst in Spektren vieler Verbindungen mit B-N-B-Einheiten¹⁰⁸⁾ findet, bei 17eV nicht und bei 70eV nur mit geringer Intensität zu sehen ist.

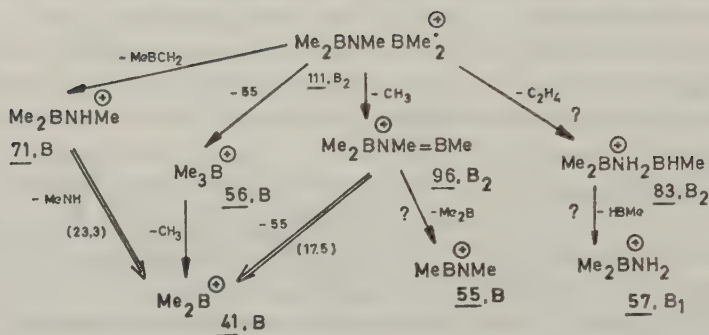
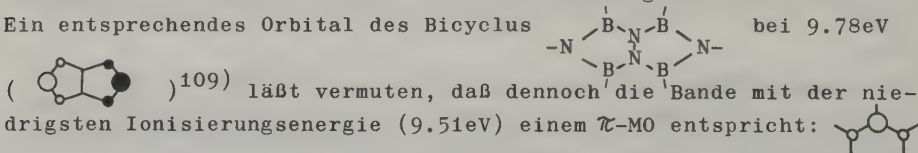


Abb.21: Fragmentierung von $\underline{\underline{36}}$ (17eV)

Die Banden im Photoelektronenspektrum von $\underline{\underline{36}}$ sind qualitativ schwierig zuzuordnen, da das zu erwartende einzige und tiefliegende π -MO nicht ohne weiteres von σ -Orbitalen auseinandergehalten werden kann.* Ein entsprechendes Orbital des Bicyclus



Im Vergleich mit Me_2BNMe_2 ist das π -Orbital durch die größere Delokalisierung um 0.59eV stabilisiert, verglichen mit $\text{Me}_2\text{BNHBMe}_2$ ¹⁰⁹⁾ durch den induktiven Effekt der Methylgruppe um 0.78eV (10.29-9.51eV) angehoben.

Die Kenntnis dieser Orbitallage hat sich bereits als wertvoll erwiesen für LCBO-Betrachtungen zur Interpretation weiterer PE-Spektren (z.B. von B_2N_3 und B_3N_3 -Ringsystemen)¹⁰⁹⁾.

* Eine CNDO/S Rechnung liefert ein σ -Orbital als oberstes MO¹⁰⁹⁾, STO-3G-Rechnungen das π -MO. Die nach den Rechenverfahren optimierte Struktur von $\underline{\underline{36}}$ bestätigt die von Vahrenkamp^{50,161)} aufgrund von IR- und NMR-Daten vorhergesagte C_{2v} -Symmetrie. Eine Elektronenbeugungs-Strukturanalyse ist in Bearbeitung¹²⁷⁾.

1.5.2.4.8 (Dimethylamino-methylboryl)-methylamino-dimethyl-
boran, 39

Tab. 16: NMR-Daten von 39 und einiger Vergleichsverbindungen

a) bei 9°C

	$\delta^1\text{H}$ [ppm]				$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]		$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]		LM
	Me ₂ B	MeB	NMe	NMe ₂	Me ₂ B	MeB	NMe	NMe ₂	
Me ₂ BNMeBMeNMe ₂ , <u>39</u>	0.30			2.62 ^{a)}					
	0.17	0.33	2.72	2.58	45.9	38.3	-270	-293	-
Me ₂ BNMeBMeNMeSiMe ₃ ³⁰⁾	0.24	0.40	2.60	2.56	46.0	43.3	(-278)		CH ₂ Cl ₂
				(SiNMe)					
Me ₂ BNMeBMe ₂	0.56	-	2.86	-	58.0	-	-250	-	-
Me ₂ NBMeNMe ₂ ⁵⁰⁾	-	0.12	-	2.65	-	33.5	-	-340	CH ₂ Cl ₂
NMe ₂ BNMe ₂ ⁵⁰⁾	0.25	-	-	2.75	44.6	-	-	-296	CH ₂ Cl ₂
Me ₂ NBMeNHRMeNMe ₂ ⁵⁰⁾	-	0.24	-	2.69		33.8			CH ₂ Cl ₂
Me ₂ BNMeNMeBMe ₂ ¹⁰⁸⁾	0.28	-	2.85	-	45.4		-218		CH ₂ Cl ₂
	0.20								
Me ₂ NBMeBMeNMe ₂ ¹⁶³⁾	-	0.18	-	2.75		51.1			CH ₂ Cl ₂

Die NMR-Daten (Tab.16) sollen Aufschluß geben über die Struktur von 39. Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert des terminalen Boratoms entspricht mit 45.9 ppm einem Monoaminoboran wie Me₂BNMe₂, Me₂BNMeNMeBMe₂ und Me₂BNMeBMeNMeSiMe₃. Die chemische Verschiebung des "Brücken"-Boratoms zeigt mit 38.3 ppm eine stark elektronenverarmte BN₂-Einheit an. Sie liegt um ~5 ppm tieffeldverschoben im Vergleich mit MeB(NMe₂)₂ oder dem 1,3(Bisamino)diborylamin. Dies weist auf eine verminderte π -Ladungsordnung hin¹⁰⁰⁾, wie sie etwa durch Verdrillung einer der beiden B-N-Bindungen hervorgerufen werden kann*. Der geringe Unterschied der $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von 39 zusammen mit den $\delta^1\text{H}$ -Daten der NMe-Gruppen spricht eher für eine Verdrillung der zentralen Bindung. Der $\delta^1\text{H}$ -Wert der BMe₂-Gruppe liegt bei tieferem Feld als der von Me₂BNMe₂ oder der des NMeSiMe₃-Derivats (Tab.16), aber noch nicht im Bereich der Diborylamine. Das BMe-Signal ist im Vergleich zu MeB(NMe₂)₂ nur 0.05 ppm tieffeldverschoben. Die Aufspaltung der BMe₂- bzw. NMe₂-Signale von 39 in Pentan bei tiefen Temperaturen (Abb.22) ist erklärbar durch das "Einfrieren"

* Eine Verdrillung dieser Art wird als Ursache angesehen für die Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals beim Übergang von Triazaboradekalin zu B(NHMe)₃ und B(NMe₂)₃⁵⁰⁾.

der Rotation der beiden äußeren B-N-Bindungen:

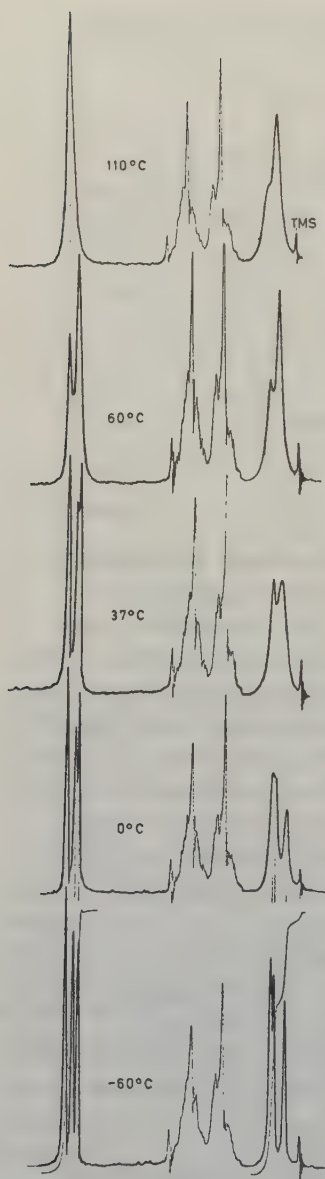
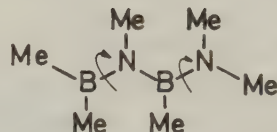


Abb. 22: ^1H -NMR-Spektren von 39 in Pentan

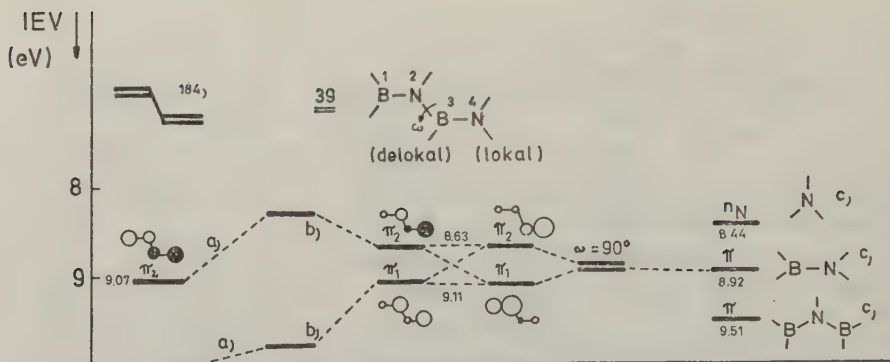
Eine zusätzliche Aufspaltung durch das Einfrieren der Rotation der zentralen Bindung bei BBNB-Diederwinkeln von 0° ("cis") und 180° ("trans") wird bis -60°C nicht beobachtet.

Ein "cis"-Konformer ist aus sterischen Gründen nicht möglich, aber auch einer koplanaren "trans"-Einstellung steht eine sterische Hinderung der 1,3-Methylgruppen entgegen (HH 1.3 Å, z.Vgl. HH innerhalb einer CH_3 -Gruppe 1.76 Å)

Die Tatsache, daß die Koaleszenztemperatur der B-CH_3 -Signale niedriger liegt als die der N-CH_3 -Signale läßt sich in erster Näherung durch leicht unterschiedlich feste B-N-Bindungen erklären, mag aber auch auf unterschiedliche Linienbreiten zurückzuführen sein.

Als Maß für die Delokalisierung der π -Elektronendichte in 39 und seinen BBNB- und NBEN-Isomeren läßt sich die Summe der π -Ladungsordnungen an den Boratomen diskutieren, für die die ^{11}B -NMR-Verschiebung ein Maß ist¹⁰⁰⁾. Für 39 beträgt der Mittelwert 42.2 ppm, für das BBNB-System 45.4 und für die NBEN-Verbindung 51.5 ppm. In 39 geht also am meisten π -Elektronendichte auf die Boratome über.

Im 70 eV-Massenspektrum von 39 dominiert das (M-15)-Signal. Einen Fragmentierungsvorschlag, gestützt durch das Auftreten einiger metastabiler Ionen, enthält Abb. 23. In den Hauptzerfallswegen spaltet sich aus dem (M-15)-Ion MeN=CH_2 bzw. MeB=NMe ab. Eine Bevorzugung einer BN-Bruchstelle ist (bei 70 eV) nicht zu erkennen. Die mit Fragezeichen versehenen Fragmentierungen des M^+ -Ions können ebensogut von (M-15) ausgehen.



- a) +I-Effekt der CH_3 -Gruppen und Beimischung von π_3 und π_4 des Butadiens
 b) Erwartungsbereiche für π_1 und π_2 von 39 bei $\omega = 0$
 c) z.Vgl. (- = Me)

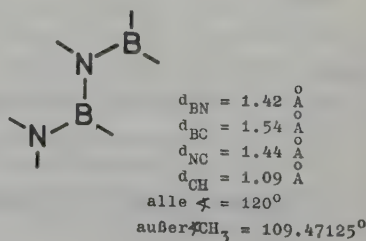
Abb.24: π -MO-Diagramm für 39

z.B. Jahn-Teller-Aufspaltung zu gelten, sind sie trotz Berücksichtigung unterschiedlicher Photoionisationsquerschnitte zu intensiv, und die Aufspaltung ist zu groß. Ordnet man eine der tieferliegenden Ionisierungen einem π -Orbital zu, muß man den unwahrscheinlichen Fall eines sehr hoch liegenden σ -Orbitals annehmen). Dazu treten zwei Banden bei 10.07 und 11.14 eV im Bereich unter 12 eV auf (σ -Orbitale?). Das bedeutet, daß die 2,3- π -Überlappung weit geringer ist, als die zwischen den Atomen 1 und 2. Um zumindest die stark vereinfachende HMO-Betrachtung zu überprüfen, wurden EHT-Rechnungen für eine koplanare und eine 90° -Einstellung der beiden BN-Systeme in 39 durchgeführt.

ω	π_1 [eV]	π_2 [eV]	$\Delta\pi$ [eV]	$q_{\pi_{\text{BN}_2}}$	$q_{\pi_{\text{BN}}}$
180°	12.55	13.41	0.86	0.29	0.19
90°	12.46	12.69	0.23	0.21	0.21

z.Vgl. $q_{\pi_{\text{B}}}$ in 1 = 0.21

$q_{\pi_{\text{B}}}$ in einem BN_2 -System ~ 0.31



Korreliert man das experimentelle Ergebnis ($IE_2-IE_2=0.48$ eV) mit $\Delta\tau_{\text{ber.}}$, dann erwartet man einen Diederwinkel für $\underline{39}$ zwischen 90° und 180° . Das ^{11}B -NMR-Signal des BN_2 -Boratoms, das deutlich niedriger liegt als in planaren BN_2 -Systemen, deutet auch an, daß man einen etwas niedrigeren q_{B}^{τ} -Wert als 0.29 und damit eine Verdrillung annehmen muß. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß sich die Konformation bei tiefen Temperaturen ändern kann. Eine vergleichende Strukturanalyse durch Elektronenbeugung und Tieftemperatur-Einkristall-Röntgenbeugung wäre notwendig, um diese Frage zu lösen.

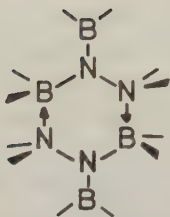
1.5.2.4.9 1,1-Bis(dimethylboryl)2,2-dimethylhydrazin, $\underline{40}$ und 1-Dimethylboryl-1-trimethylsilyl-2,2-dimethylhydrazin, $\underline{45}$

Tab. 17: NMR-Daten von $\underline{40}$ und $\underline{45}$

	$\delta^1\text{H}$ [ppm]				$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]		$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]		LM
	Me_2B	NMe_2	NSiMe_3	NMe		B-N	NMe_2	B-C (J_{CH})	N-C (J_{CH})	
$(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NNMe}_2$ $\underline{40}$	0.15	2.70	-	-	23.0	-196	-323	6.8 (113)	38.5 (138)	Pentan -
$\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ $\underline{45}$	0.43	2.68	.17	-	52.3					
$\text{Me}_2\text{BNHNMe}_2$ $\underline{10}$	0.13 0.36	2.45	-	-	45.1	-217	-309			-
$(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}$ $\underline{36}$	0.56	-	-	2.86	58.0	-250		12.0 (113)	28.7 (137)	-
$\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_3$ $\underline{30}$	0.35 0.37	-	0.19	2.67	51.2	-287	-			CH_2Cl_2
$(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NNMe}_2$ $\underline{99}$	-	2.50	-	-	42					CCl_4
H_2NNMe_2 $\underline{99}$	-	2.37	-	-	-	284	320			-
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNMe}_2$ $\underline{166}$	-	2.57	0.12	-	-					-

An den NMR-Daten von $\underline{40}$, einem Isomeren von $\underline{39}$, fällt die extrem hohe Abschirmung der B-CH_3 -Protonen der Borkerne, verglichen mit dem Diborylamin $\underline{36}$ auf. $\delta^{11}\text{B}$ liegt mit 23.0 ppm, im Bereich der Trisaminoborane, d.h. bei wesentlich höherem Feld als $\text{Me}_2\text{BNHNMe}_2$. Gleiches gilt für die CH_3 -B-Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Da nach NMR-Intensitäten, ^{14}N -NMR-, Massen- und PE-Spektren eine Zersetzung oder Umlagerung ausgeschlossen werden kann, könnte $\underline{40}$ in flüssiger Phase zu einem Dimeren I assoziiert vorliegen. Durch schnellen Austausch der Me_2B -Gruppen resultiert aus dem Signal des trivalenten Boratoms (~ 55 ppm) und dem des tetrakoordinierten (~ -5 ppm) ein Austauschsignal bei ~ 25 ppm.

Gegen I spricht jedoch neben der kryoskopischen Molmassenbestimmung, die Konzentrationsunabhängigkeit des ^{11}B -NMR-Signals in Benzol, das unveränderte ^{11}B -NMR-Signal bei -45°C , der unveränderte $\delta^1\text{H}_{\text{BCH}_3}$ -Wert bei -60°C , sowie die Tatsache, daß der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert



weder durch Pyridinzugabe, noch durch Versetzen mit BeT_3 verändert wird. Die Zugabe einer Lewis-Säure bzw. -Base sollte in den Austausch in I eingreifen, 40 als Addukt abfangen und einen $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Wert von etwa 55 ppm erzeugen.

(Lediglich bei der Umsetzung von 40 mit BH_3 -THF verschwindet das Signal bei 23 ppm zugunsten einer Signalgruppe bei ~ 0 ppm mit Spitzen bei 0.3, -0.7 und -2.0 ppm und eines Quartetts bei -25.1 ppm ($J_{\text{BH}}=99$ Hz). Ein Signal bei 55 ppm wird nicht gefunden. Das Quartett rührt vom $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{-N} < \text{-Addukt}$ her ($\delta^{11}\text{B}$ für $\text{B}(\text{NHNMe}_2)_3\cdot 5\text{BH}_3$ -7, -24 ppm $3:2^{98}$), $\delta^{11}\text{B}$ für $\text{H}_2\text{BNMeMe}_2\cdot\text{BH}_3^{164}$) als einziges beschriebenes Monohydrazinoboran- BH_3 -Addukt nicht angeführt. Die Signale von 0 ppm rühren offenbar von dimeren H_2B -Hydrazinoboranen her und deuten BN-Spaltung an. Die Strukturfrage von 40 bleibt damit weiter ungelöst.

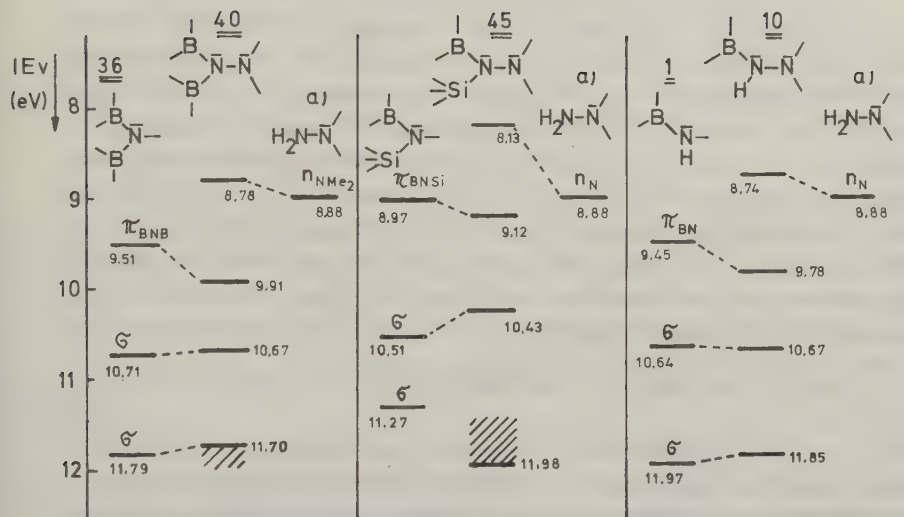
Das 1-Silyl-1-boryl-Hydrazin 45 zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal im Erwartungsbereich bei 52.3 ppm. Auch sein $\delta^1\text{H}_{\text{BCH}_3}$ Signal liegt im Vergleich zu 40 bei niedrigerem Feld. $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^1\text{H}_{\text{BCH}_3}$ und $\delta^1\text{H}_{\text{SiMe}_3}$ gleichen den Werten von $\text{Me}_3\text{BNMeSiMe}_3$ oder von 38 und bestätigen damit die Struktur von $\text{Me}_2\text{BNLiNMe}_2$, 12.

Die $\delta^1\text{H}_{\text{NMe}_2}$ -Werte von 40 und 45 sind im Vergleich zu 10 oder H_2NNMe_2 stark tieffeldverschoben und liegen im Bereich trigonal planarer $>\text{N-CH}_3$ -Gruppen.

Im IR-Spektrum von 45 darf man die intensivste Bande bei $\bar{\nu} = 1333 \text{ cm}^{-1}$ wohl einer Schwingung mit starkem ν_{BN} -Anteil zuordnen (Sie entspräche Banden bei $\bar{\nu} = 1337 \text{ cm}^{-1}$ in 10 bzw. 1360 cm^{-1} in 9). Eine Interpretation einer der stärksten Banden von 40 ($1468, 1406$ und 1300 cm^{-1}) als ν_{B} oder ν_{asBN} -Schwingung erscheint ohne nähere Untersuchungen wegen fehlenden oder unsicheren Vergleichsdaten⁹⁹) nicht geboten.

Die Massenspektren von 40 und 45 zeigen die für Aminoborane bzw. Silylaminoborane typischen Zerfallsmuster mit charakteristischen Schlüsselpeaks (Abb.25 und 26). Peaks, die auf dimeres 40 schließen ließen, sind nicht zu beobachten.

Charakteristisch sind intensive M^+ -Signale für 40 und 45. Die Ladung des Radikal-Kations wird hier genau wie in 10¹¹³⁾ gut stabilisiert, anders als im Diborylamin 36, in dem zu 40 isomeren 39, oder im Silylaminoboran 9¹¹³⁾. Es scheint dies eine Eigenart der Hydrazinsysteme zu sein und auf die Entfernung eines Elektrons

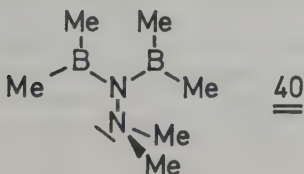


a) IE_1 von 1,1-Dimethylhydrazin entspricht dem n_{NMe_2} -Orbital¹⁶⁵⁾, z. Vgl. $n_{NMe_3} \approx 8.44 \text{ eV}$ ¹⁶²⁾ ($- = CH_3$).

Abb. 27: Korrelationsdiagramm für 40 und 45 (bis 12eV)

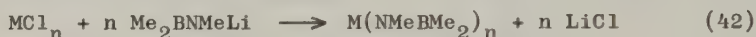
I-Effekt des Stickstoffs zurückzuführen. Für das unerwartet starke Anheben des n_N -Orbitals könnte der +I-Effekt des Siliziums (zusammen mit sterischen oder σ - π -Effekten) verantwortlich sein. Eine Minimisierung der Gesamtenergie als Funktion des Hydrazin-Diederwinkels in 40 nach dem EHT-Verfahren ergibt ein flaches Minimum bei 90° .

Aus photoelektronenspektroskopischen und massenspektrometrischen Resultaten ist somit zu schließen, daß 40 als monomeres 1,1-Bis-(dimethylboryl)2,2-dimethylhydrazin vorliegt. Zudem liefern Messungen in der kondensierten Phase keine Anhaltspunkte, daß die NMR-Anomalien durch eine Dimerisierung erklärt werden können. Somit wird man zur Klärung der Struktur von 40 auf die Ergebnisse einer vergleichenden Strukturanalyse durch Elektronen- und Röntgenbeugung angewiesen sein (s. auch B.3.5).



1.5.3 Reaktionen mit Metallhalogeniden

Die Chemie der kovalenten Metallamide* findet in letzter Zeit zunehmendes Interesse⁹⁷⁾. Den Metallamiden wird eine Mittelstellung zwischen Metallalkylen und Metallalkoxiden zugeschrieben⁹⁶⁾. Insbesondere seit die $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppe als Ligand eingesetzt wird, sind eine Fülle von Amiden der Haupt- und Nebengruppenmetalle dargestellt worden, die ungewöhnliche Bindungs- und Koordinationsverhältnisse auf sich vereinen^{93,97)}: Niedrige Koordinationszahlen und Oxidationsstufen werden stabilisiert, M-N- π -Wechselwirkungen sind wahrscheinlich, und schließlich zählen sie zu den flüchtigsten Metallverbindungen (mit noch nicht abzusehenden Konsequenzen ihres Werts für die homogene Katalyse)



Mit N-Lithio-Aminoborane stehen nun Verbindungen zur Verfügung, über die Metall(borylamide) nach (42) zugänglich sein sollten. Diese Verbindungsklasse sollte das Studium der Bindungs- und Koordinationsverhältnisse und ihrer Konsequenzen unter Einfluß eines trigonalen Bor-Substituenten am Stickstoff erlauben und einen Vergleich mit den entsprechenden Dialkyl- oder Bis(dimethylsilyl)-Amiden ermöglichen.

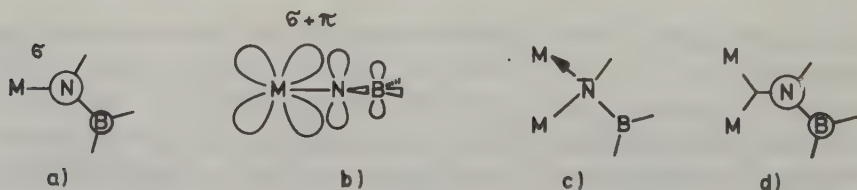


Abb. 28: Mögliche Bindungstypen in Metall-Aminoborane (bezüglich c) und d) siehe auch 1.1.4.4, S.26)

Eine Beteiligung der Metallorbitale am π -System des Aminoborans (Abb.28b) sollte sich (weit besser als die entsprechende Wechselwirkung in Bissilylamiden) durch den Einfluß auf die Verschiebung in der ¹¹B-Kernresonanz bemerkbar machen. Zudem kann das freie

* Der Ausdruck "Metall" schließt in diesem Kapitel Alkalimetalle aus.

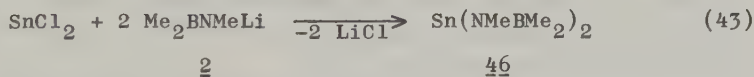
Elektronenpaar am Stickstoff eventuell zur Errichtung einer MNM-Brücke dienen (Abb.28c, Brücken dieses Typs werden außer für Alkali-Bissilylamide auch für $\text{CuN}(\text{SiMe}_3)_2$ diskutiert⁹³).

Weitere interessante Aspekte bieten Reaktionen mit Metall(boryl-amiden), wie Insertionen, oxidative Kupplungen, Ummetallierungen, Additionen zusätzlicher Liganden, Ligand-Verdrängungen, Reaktionen am Liganden (Imid-Bildung z.B.) usw.

Bereits beschriebene N-Metall-Aminoborane sind $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Hg}$, $[(\text{PhBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ $[(\text{PhBNMe})_2\text{NFeCl}]_2$ ⁴⁵, $[(\text{MeBNMe})_2\text{N}]_2\text{Hg}$, $[(\text{MeBNMe})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ $[(\text{MeBNMe})_2\text{N}]_2\text{Mn}$, $(\text{MeBNMe})_2\text{NHgMe}$ und $(\text{MeBNMe})_2\text{AuPPh}_3$ ¹⁴³. Ihnen ist ein Triazadiborolidin-Ring als Substituent gemeinsam. Borylamide mit nichtcyclischen Aminoboran-Einheiten waren noch nicht bekannt. Im folgenden werden Vertreter dieses Typs beschrieben.

1.5.3.1 Zinn-bis(dimethylborylamide)

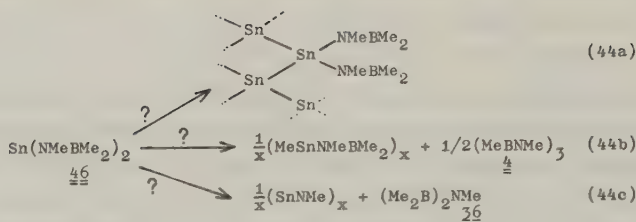
SnCl_2 reagiert mit Me_2BNMeLi , 2, gemäß (43). Dabei tritt eine intensive Rotfärbung auf, wie sie auch von der Darstellung von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ berichtet wird^{168,169}. 46 konnte nicht isoliert werden.



Abgetrennt und NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden jedoch $(\text{MeBNMe})_3$, 4 und $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}$, 36, offenbar Zersetzungsprodukte von 46. Die Lösung des Rückstands in Et_2O /Pentan zeigte nurmehr NMR-Signale, die 46 zugeordnet werden können. In dieser Lösung bildete sich jedoch ein tiefrotes, schweres, in etherischen Lösungsmitteln unlösliches Öl. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre, daß 46 zu Sn_x -Ketten polymerisiert (44a), ähnlich wie Zinn(II)alkyle und dann als Öl vorliegt^{170,171}.

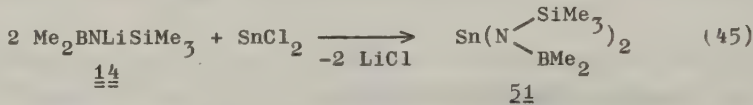
Die Entstehung von 4, entweder aus 2 durch LiMe-Abspaltung oder aus 46 formal durch Wanderung einer Methylgruppe vom Bor zum Zinnatom, könnte die Entstehung von $(\text{Me}_2\text{Sn})_n$ - oder $(\text{MeSnNMeBMe}_2)_x$ -Nebenprodukten mit sich bringen (44b); nachgewiesen wurden diese aber nicht.

Die Bildung des Diborylamins, 36, ist wohl verbunden mit einer Nebenreaktion, die zu polymeren "Zinnimiden" führt (44c).



46 scheint sich jedoch nicht so schnell zu zersetzen, als daß nicht noch die Chance bestünde, es zu isolieren.

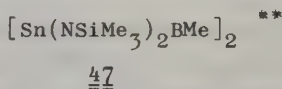
Um eventuell vorhandene Polymerisations- und Umlagerungsneigungen von Zinn-bis(borylamiden) zurückzudrängen, wurde SnCl_2 mit dem sperrigeren 14 nach (45) zur Reaktion gebracht.



51 sollte in seinen Eigenschaften dem $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^{168,169} ähnlicher sein als 46.

Isoliert wurde jedoch nicht 51 sondern 47, dem nach siebenmaligem Umkristallisieren ungefähr die Bruttozusammensetzung

$\text{C}_{15}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{B}_2\text{Sn}_2\text{Si}_4$ entspricht. 47 ist blaßgelb bis farblos und schmilzt unzersetzt bei 149-155°C.



Eine orientierende kryoskopische Molmassenbestimmung fordert mindestens ein Dimeres, wie es auch für $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ ¹⁷², $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ¹⁶⁹, $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ¹⁷³ sowie $\text{Sn}(\text{OMe})_2$ ¹⁷⁴ gefunden wird.

Während das B-Sn-Verhältnis in 51 2:1 sein muß, beträgt es in 47 nur 1:1.

Der Verbleib des zweiten Boratoms ist unbekannt. Eine BMe_3 -Entwicklung, die bei einer Zersetzung von 51 nach (46) stattfinden müßte, konnte nicht beobachtet werden, in den gesammelten Mutterlaugen, die nach dem Abziehen der Lösungsmittel den Zersetzungspro-



dukten von 46 ähnelten, waren NMR-spektroskopisch Signale zu beobachten, die von $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NSiMe}_3$ herrühren könnten ($\delta^{11}\text{B}$: 60.4 ppm)*.

* Ein $\delta^{11}\text{B}$ -Wert bei 52.3 ppm könnte von $\text{Me}_2\text{BNHSiMe}_3$ oder aber von 51 stammen.

** Vierringsysteme des Typs $\text{Sn}(\text{NR})_2\text{SiR}'_2$ werden von Veith beschrieben¹⁸⁵).

50 ist wie $\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3$ ¹⁷⁹⁾ sehr lichtempfindlich: Kristalle werden braun, Lösungen scheiden einen Kupferspiegel ab. Die Verbindung ist bei $\text{RT}/10^{-5}$ Torr flüchtig, die Flüchtigkeit ist jedoch nicht näher untersucht, ebensowenig die Molmasse in Lösung. 50 ist löslich in Benzol, Hexan und Et_2O . Aus Hexan erhält man ein feinkristallines Pulver, aus Benzol schöne Kristalle. Möglicherweise ändert sich die Aggregation, wie bei $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cu}$, das in Benzol tetramer, in Cyclohexan hexamer vorliegt¹⁷⁹⁾.

Als Anzeichen für die Bildung eines $\text{LiCu}(\text{NMeBMe}_2)_2$ -Komplexes analog LiCuMe_2 kann die rotviolette Farbe der Reaktionslösung gelten, da eine Lösung von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{CuLi}$ in Et_2O ebenfalls violett beschrieben wird¹⁷⁹⁾.

1.5.3.4 Spektroskopische Daten und Struktur

1.5.3.4.1 NMR-Spektren

Die Beeinflussung des Elektronensystems in der Aminoboraneinheit durch das Metallatom sollte in den NMR-Spektren zum Ausdruck kommen (Tab.18). Während die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Quecksilberverbindungen verglichen mit 1 und 2 nur um ~ 2 ppm tieffeldverschoben sind*, ist $\Delta^{11}\text{B}$ bei 50 und 46 drastisch größer (8 bis 5ppm). Auch das ^{11}B -NMR-Signal von 47 liegt im Vergleich zu $\text{MeB}(\text{NSiMe}_3\text{CH}_2-)_2$ etwa um 6 ppm bei tieferem Feld. Der Metallsubstituent am Stickstoffatom vermag also, anders als Li in 2, die π -Ladung des Boratoms zu schwächen (vor allem in den Derivaten, für die Assoziation diskutiert werden muß- 46, 47 und 50) und/oder eine anisotrope Umgebung, die entschirmend wirkt, zu erzeugen.

Hingegen sind die $\delta^1\text{H}_{\text{NCH}_3}$ -Werte gerade von 48 und 49 stark tieffeldverschoben, während die von 46, 47 und 50 etwa im Bereich von 2 liegen. Das ^1H -NMR-Spektrum von 50 zeigt Signale für drei chemisch nichtäquivalente N-CH_3 -Gruppen (2:1:1); Hinweis auf eine Assozia-

* Den gleichen Effekt findet Goetze¹⁴³⁾ bei den Triazadiborolidinverbindungen (s.S. 94). Er erklärt den geringen Einfluß durch einen "Orbitalknoten" am metallierten Stickstoffatom im HOMO. Diese Argumentation ist hier nicht anwendbar.

Tab. 18: NMR-Werte von N-Metallaminoboranen

		$\delta^1\text{H}$ [ppm]				$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	LM
		DMe ₂	NMe	Met.Me	SiMe ₃		
(Me ₂ BNMe) ₂ Sn	<u>46</u> ^h	0.39 0.29	2.83	-	-	50.2	Et ₂ O/Pentan
(Me ₂ BNMe) ₂ Hg	<u>48</u>	0.32 0.35 0.52	3.06 3.07	-	-	47.0 47.5	THF/Pentan
(J ₁₉₉ HgNCH = 58 Hz)		0.45	2.80	-	-	46.0	Pentan C ₆ H ₆
Me ₂ BNMeHgMe	<u>49</u>	0.33 0.27	3.05	0.65	-	47.2	-
(J ₁₉₉ HgCH = 74 Hz J ₁₉₉ HgNCH = 37,5 Hz)		0.27 0.23	3.00	0.61	-	47.0	THF
Me ₂ BNMeCu	<u>50</u>	0.83(6) 0.40(6)	2.83(2) 2.88(1) 2.95(1)	-	-	53.6	Et ₂ O
		0.95(6) 0.45(6)	2.75(2) 2.81(1) 2.84(1)	-	-		C ₆ H ₆
Me ₂ BNMeLi	<u>2</u>	0.15	2.82	-	-	44.6	Et ₂ O
Me ₂ BNMeH	<u>1</u>	0.18	2.65	-	-	45.7	Et ₂ O
MeB(NSiMe ₃) ₂ Sn	<u>47</u>	0.30	-	-	0.21 0.10	43.5	Pentan
MeB(NSiMe ₃ CH ₂) ₂ ³⁰⁾		0.26	-	-	0.12	37.4	CH ₂ Cl ₂
MeB(NMeSiMe ₃) ₂ ¹⁸²⁾						41.2	-

* nicht isoliert

tion. Diese Signalgruppe verändert sich bis 80°C nicht. 47 zeigt bei RT zwei deutlich verschiedene $\delta^1\text{H}_{\text{NSiCH}_3}$ -Werte, die zwischen 60° und 80°C kollabieren (Abb.29). Beide sind verglichen mit MeB(NSiMe₃CH₂)₂ deutlich tieffeldverschoben.

Zwei B-CH₃-Signale im ¹H-NMR-Spektrum von 46, 48, 49 und 50 zeigen eine bei RT eingeschränkte BN-Rotation an, bei 48, allerdings nur in Benzol sichtbar. Sie liegen deutlich bei tieferem Feld als bei 1 oder 2. Besonders drastisch ist dieser Effekt bei 50, hier ist auch $\Delta\nu_{\text{RT}}$ mit 30 Hz (C₆H₆) am größten. Koaleszenz erfolgt bei ~ 55°C (Abb.29).

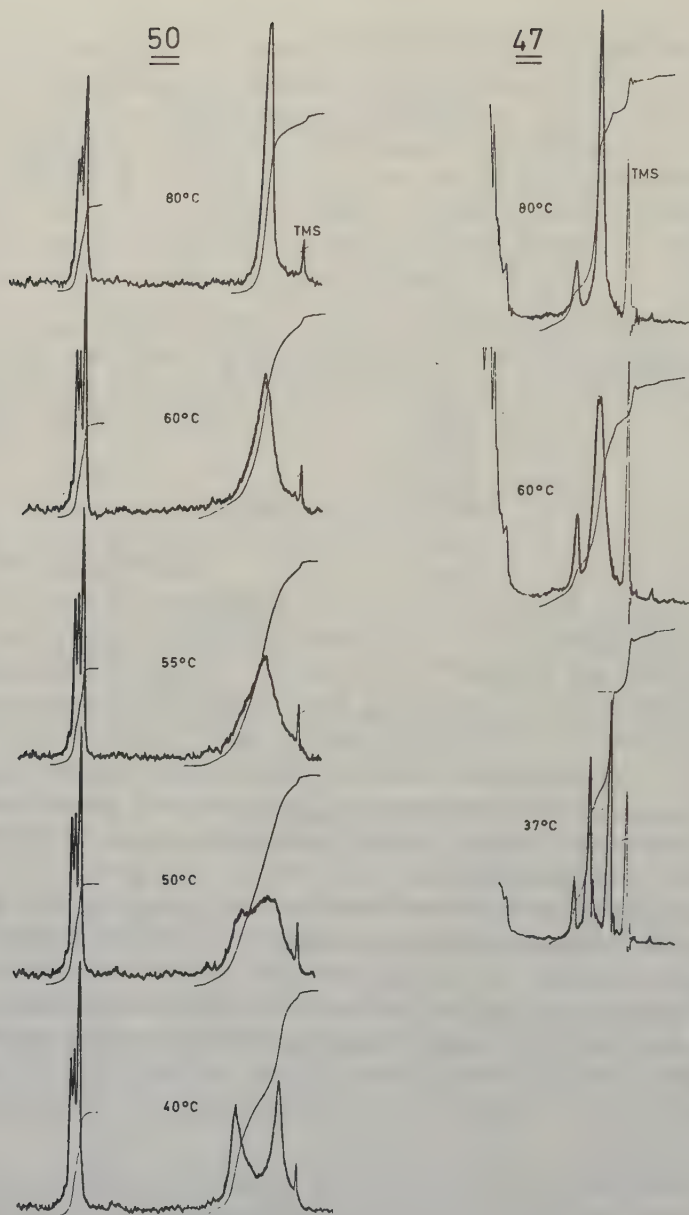


Abb. 29: ^1H -NMR-Spektren von 50 und 47

1.5.3.4.2 IR-Spektren

IR-Banden kovalenter Metall-Stickstoff-Bindungen zeichnen sich durch hohe Intensität aus⁹⁶⁾. Tab.19 enthält charakteristische Absorptionen der untersuchten Verbindungen im Bereich der ν_{MN} -⁹⁶⁾ und ν_{BN} -Schwingungen. Deren Zuordnung stützt sich jedoch allein auf Vergleichsdaten sowie auf Intensität und "¹⁰B-Schultern".

Tab. 19: M-N- und B-N-Valenzschwingungen der N-Metall-aminoborane

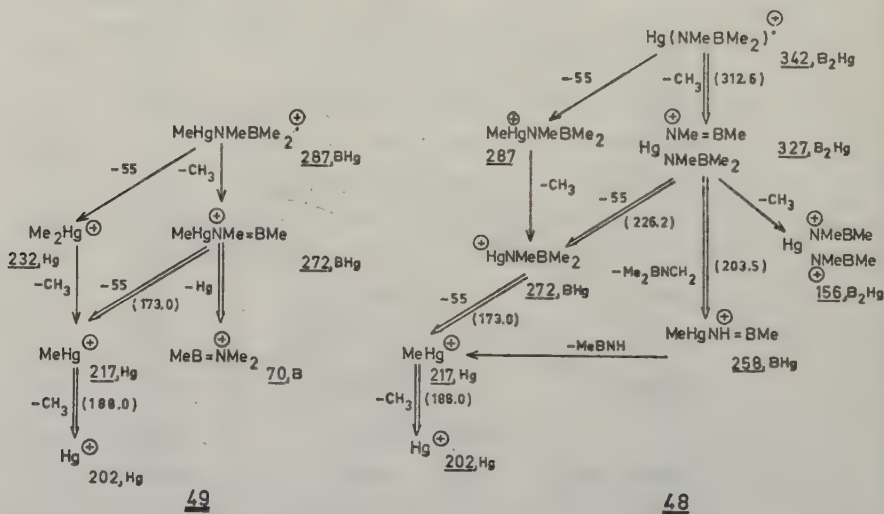
	ν_{MN} (cm ⁻¹)	ν_{BN} (cm ⁻¹)
[Sn(NSiMe ₃) ₂ BMe] ₂ <u>47</u>	422 (ν_{as} ?)	1320 (ν_{as} ?)
Hg(NMeBMe ₂) ₂ <u>48</u>	622 ?(ν_{as} ?)	1290
MeHgNMeBMe <u>49</u>	455 (breit)	?
(CuNMeBMe) ₄ <u>50</u>	600 ?(breit)	1305
Sn[N(SiMe ₃) ₂] ₂ ¹⁶⁸⁾	402 (ν_{as})	-
Sn(NMe ₂) ₂ ¹⁷²⁾	440 (ν_{as})	-
Hg[N(SiMe ₃) ₂] ₂ ¹⁷⁵⁾	406 (ν_{as})	-
LiNMeBMe ₂ <u>2</u>	510-405	1335
<u>2b</u>	522-445	1460
LiNSiMe ₃ BMe ₂ <u>14</u>	~ 530	1320

Auffallend ist das Fehlen von IR-Absorptionen unter 600 cm⁻¹ bei 48 und 50. Da jedoch zumindest bei linearer NHgN-Anordnung ν_{as} IR-aktiv erwartet wird, seien die intensiven Banden bei 622 bzw. 600 cm⁻¹ versuchsweise dieser Schwingung zugeordnet (Fermi-Resonanz?). Das Spektrum von 50 ist bandenarm, und damit ein Hinweis auf eine symmetrische Struktur. Die BN-Valenzschwingungen finden sich im gleichen Bereich wie die von 2 oder 14. Im IR-Spektrum von 49 vereiteln mehrere beieinanderliegende Banden im 1300 cm⁻¹-Bereich die eindeutige Zuordnung.

1.5.3.4.3 Massenspektren

Die Flüchtigkeit von 47-50 erlaubte die Aufnahme von Massenspektren, und damit eine Aussage über die Aggregation im Gaszustand.

Die beiden Quecksilber-borylamide 48 und 49 sind danach monomer; intensive Peaks der M^+ -Ionen (Abb.31), selbst bei 70 eV zeigen, daß das Metallatom die positive Ladung hervorragend stabilisiert. Basissignal ist in beiden Fällen das $(M-15)^+$ -Ion. Die Fragmentierung erfolgt unter Eliminierung von CH_3 - und $MeBNMe$ -Teilchen (Abb.30).



weitere Signale bei $m/e=109$ (B_2), (96,95,84,82), 70,54,41,22. bei $m/e=99,71,57,56,55,53,44,43,42,41$

Abb. 30: Fragmentierung von 48 und 49 (70 eV, isotopenbereinigt für ^{202}Hg und ^{11}B)

Ob die Teilchen $MeHgNMeBMe_2^+$ im Spektrum von 48 sowie Me_2Hg^+ in dem von 49 erst durch Fragmentierung entstanden sind oder ungeladen schon vorher in der Probe enthalten waren, war nicht zu entscheiden.

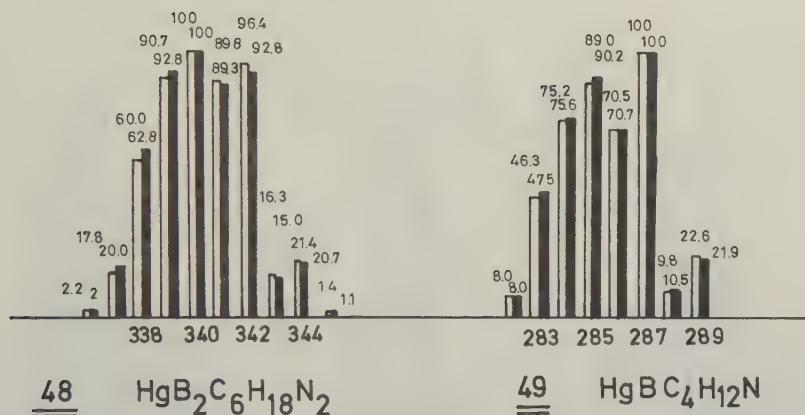
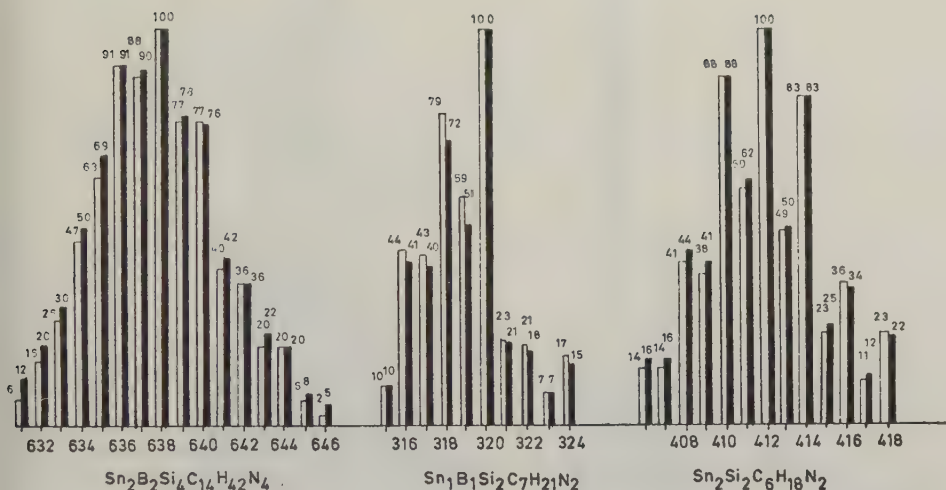


Abb. 31: Berechnete (□) und gefundene (■) Isotopenmuster für die Moleküle von 48 und 49 ($\text{H} = 1$, $\text{N} = 14$)

Das Massenspektrum von 47 zeigt Dimere in hoher Intensität an. Ihr Zerfall ist gekennzeichnet durch zahlreiche metastabile Ionen. Obgleich die Fragmentierung zu den monomeren Einheiten stattfindet, ist dies selbst bei 15 eV nicht der vorherrschende Schritt. Vielmehr werden vorwiegend CH_3 -Radikale und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{BMe}$ -Moleküle abgespalten, wobei die Sn_2N_2 -Gruppe lange erhalten bleibt. Bemerkenswert ist auch die hohe Stabilität des Fragments $(\text{Me}_3\text{SiNSn})_2$ ($m/e = 414$). Dies ist ein ausgeprägtes Indiz für einen Sn_2N_2 -Vierring.

Das Auftreten eines schwachen Signals für $(\text{MeBNSiMe}_3)_2$ mag von Rekombinationen herrühren, eine Abspaltung aus M^+ ("Wannen"form) ist unwahrscheinlich. Rekombinationen können auch die Ursache für die Signale mit $m/e > 640$ sein, höhere Oligomere können aber nicht ausgeschlossen werden.



Signal "527"	m/e	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	530	531	532
Sn ₂ B ₁ Si ₃ C ₁₀ H ₃₀ N ₃	ber.:	14	20	43	52	89	77	100	66	79	33	36	16	21
% Intens.	gef.:	24	31	48	59	93	79	100	69	79	38	38	21	24

Abb. 33: Berechnete (□) und gefundene (■) Isotopenmuster für die Ionen bei m/e = 640, 320 und 414 unter Berücksichtigung der Sn, B, Si und C Isotope

Das Massenspektrum von CuNMeBMe₂, 50, bestätigt den NMR-Befund: 50 ist tetramer. Das Molekülion (siehe Abb.35) liefert das mit Abstand intensivste Signal im Spektrum, selbst bei 70 eV, stabilisiert also Ladung und aufgenommene Energie. Die Fragmentierung (Abb.34) ist durch eine Vielzahl metastabiler Ionen belegt und verläuft, nach CH₃-Eliminierung im Primärschritt, unter sukzessiver Eliminierung von MeB=NMe und CuMe. Bemerkenswert ist das Auftreten von Teilchen mit hohem Cu:B-Verhältnis (m/e = 407,352,274)* und auch das von

* Im Massenspektrum von N-Lithio-aminoborane treten entsprechende Teilchen nicht auf.

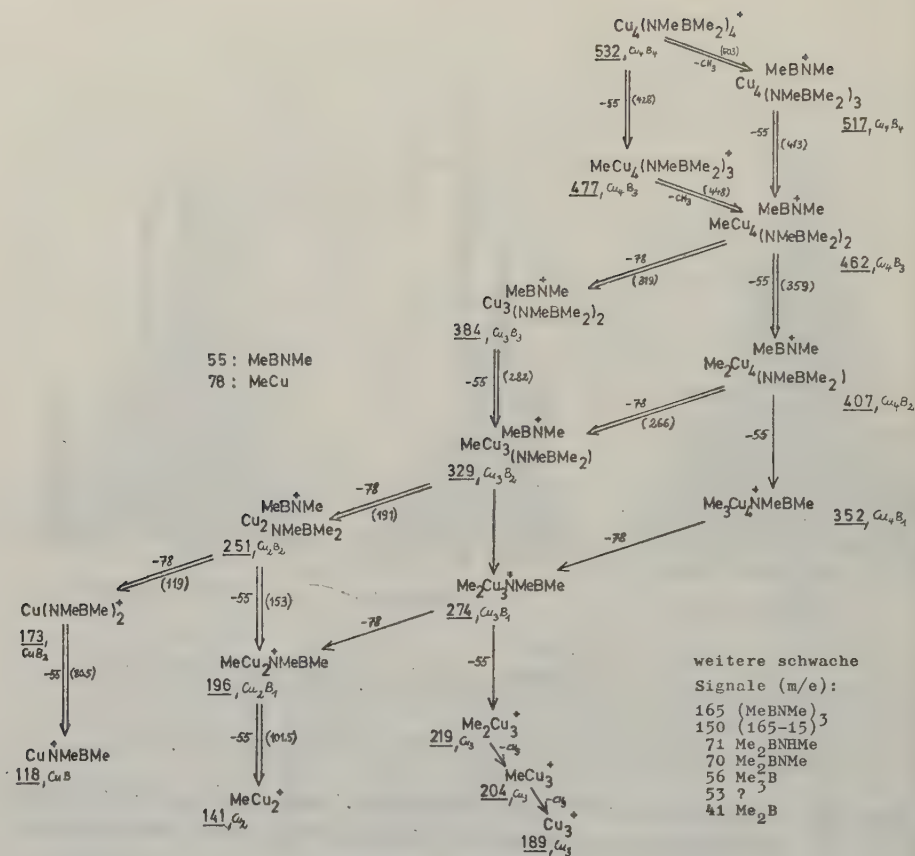


Abb. 34: Fragmentierung von $\underline{50}$ (70 eV, 30-40°C, isotopenbereinigt für ^{63}Cu und ^{11}B)

Cu_3Me_2^+ , Cu_3Me^+ , Cu_3^+ und Cu_2Me^* . Aber auch ein Ion mit einem Cu:B-Verhältnis von 1:2 (173) entsteht. Eine Abspaltung von Me_2BNMe oder Me_2BNHMe ist nicht begünstigt, die von MeB=NMe unter Zurücklassen einer CH_3 -Gruppe hingegen eindeutig bevorzugt.

* Im Massenspektrum von N-Lithio-aminoboranen treten entsprechende Teilchen nicht auf.

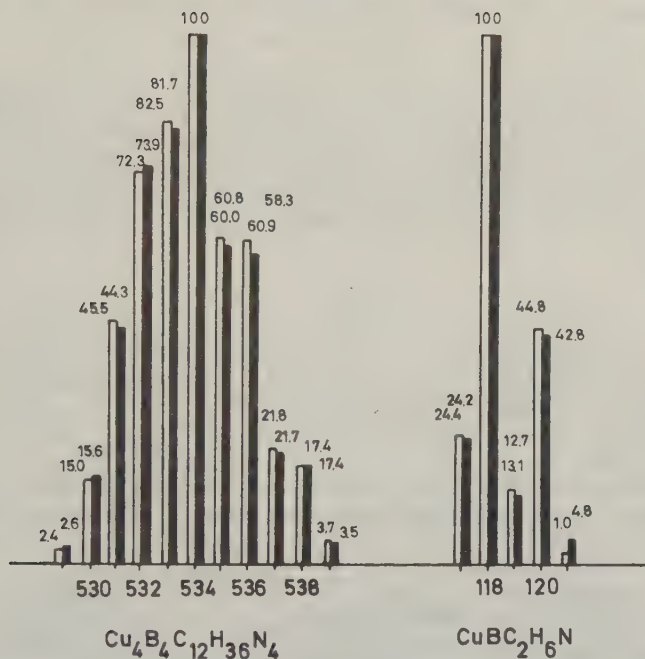
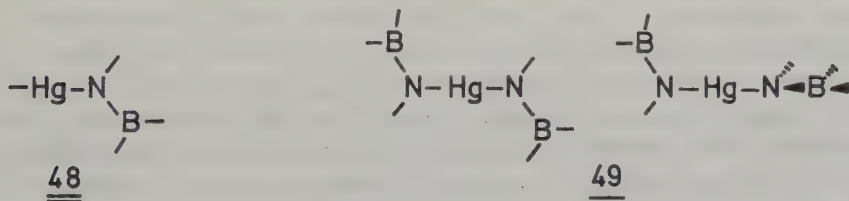


Abb. 35: Berechnete (□) und gefundene (■) Isotopenmuster für das Molekülion von 50 und für das Teilchen $\text{Cu}(\text{NMeBMe})^+$

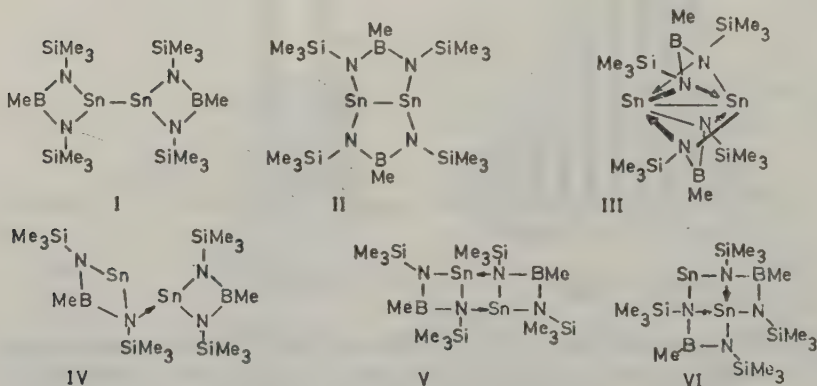
1.5.3.4.4 Zur Struktur

Für die monomeren Quecksilber-borylamide 48 und 49 darf wohl ein lineares N-Hg-N- bzw. C-Hg-N-Gerüst angenommen werden, wie es für $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ aus IR-Daten gefolgert wird¹⁷⁵⁾.



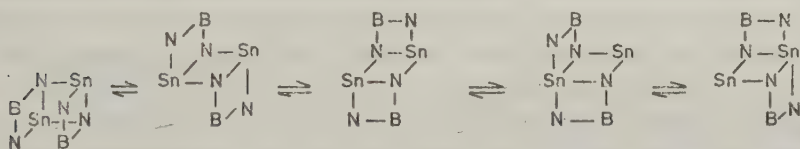
Allerdings kann aufgrund der vorliegenden Daten noch nicht entschieden werden, ob die $\text{Hg}(\text{NR}_2)_2$ -Einheit in $\underline{49}$ D_{2h} - oder D_{2d} -Symmetrie besitzt.

47 liegt nach Kryoskopie und Massenspektrometrie dimer vor, somit kommen einfach oder doppelt über Stickstoffatome verbrückte Strukturen in Frage, anderen $\text{Sn}(\text{II})$ -Verbindungen entsprechend^{172,174)}. Sn-Sn-Verknüpfung, wie sie in $[\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2]_2$ ¹⁷³⁾ gefunden wird, ist a priori nicht auszuschließen. Dies führt zu folgenden Strukturvorschlägen:



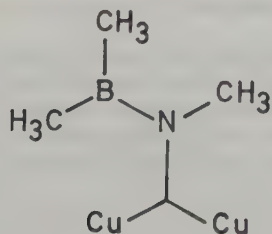
Strukturen I und II können das Auftreten zweier verschiedener, bei $\sim 55^\circ\text{C}$ koaleszierender N-SiMe_3 -Signale im ^1H -NMR-Spektrum nicht erklären. Struktur IV steht nicht im Einklang mit den Signal-Flächenverhältnissen. Falls in II alle vier Stickstoffatome koordinative Bindungen zum nicht direkt gebundenen Zinn-atom eingehen (so wie auch für $[\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ diskutiert¹⁶⁹⁾), folgt III. Dieser Vorschlag scheidet jedoch, wie ein Molekülmodell lehrt, aus sterischen Gründen aus. Geht in II nur jeweils ein Stickstoffatom eine koordinative Bindung ein, kommt man zu den Vierring-

Systemen V oder VI. In diesen wären jeweils zwei Me_3Si -Gruppen an trivalenten und tetravalenten Stickstoff gebunden. Im Einklang mit diesen Modellen steht die Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals, da in jedem SnNBN -Vierring ein N-Atom sein freies Elektronenpaar zu einer koordinativen Bindung benutzt. Die Nichtäquivalenz der SiMe_3 -Protonen kann sowohl durch Lösen von zwei koordinativen Sn-N -Bindungen aufgehoben werden, als auch durch raschen Austausch zur Koaleszenz im ^1H -NMR-Spektrum führen:



V erklärt besser als VI die Intensität des Monomer-Ions im Massenspektrum. Ferner könnte das Ion $(\text{Me}_3\text{SiNBMe})_2^+$ eine Kuban-artige Struktur mit zusätzlichen BN-Wechselwirkungen in M^+ anzeigen. Durch die Bindungslängenunterschiede ($d_{\text{BN}} \approx 1.4$, $d_{\text{SnN}} \approx 2.2 \text{ \AA}$) wird diese Möglichkeit jedoch stark eingeschränkt. Die Lösung dieser Fragen soll durch eine in Arbeit befindliche Röntgenstrukturanalyse geklärt werden.

Das Kupfer-borylamid 50 ist laut Massenspektrum tetramer, das li-nienarme IR-Spektrum läßt hohe Symmetrie vermuten. In Analogie zu bekannten Strukturtypen kommt ein quadratisch planares^{178,180)} oder ein tetraedrisches¹⁸³⁾ Cu_4 -Gerüst in Frage. Der Aminoboranstickstoff ist dann jeweils durch eine Mehrzentrenbindung über eine Cu-Cu-Kante oder eine Cu_3 -Fläche (Kubanstruktur) gebunden. Der hohe Unterschied der δ_{BCH_3} -Werte (30 Hz) bei gehinderter BN-Rotation wird der



Tatsache zugeschrieben, daß dann eine Methylgruppe in den Anisotropieeinfluß eines (oder zweier) Kupferatome gerät. Durch diese Anordnung läßt sich auch die Methylgruppenübertragung vom Boratom auf ein Kupferatom in der massenspektroskopischen Fragmentierung leicht verstehen.

Die Anordnung in der tetrameren Einheit ist nicht hochsymmetrisch, wie die drei verschiedenen N-CH_3 -Signale (1:1:2) im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ zeigen, ist aber bis mindestens 80°C stabil. Diese Asymmetrie kann hervorgerufen werden durch unterschiedliche Einstellungen sowohl der $\text{Me}_2\text{B-Gruppen}$ zum Rest als auch der ganzen $\text{Me}_2\text{BNMe-Einheiten}$ zu den Kupferatomen und zwar sowohl bei einer tetraedrischen wie einer quadratisch planaren Cu_4 -Anordnung. Eine eindeutige Klärung der Struktur von 50 kann wohl nur durch eine Röntgenstrukturanalyse erreicht werden.

1.6 Perspektiven

1.6.1 Metallierungsreaktionen

Ausgehend von der in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrung, sollte in Zukunft versucht werden, Metallierungen an Aminoborane R_2BNH_2 und Diborylaminen $(\text{R}_2\text{B})_2\text{NH}$ besser als bisher quantitativ zu gestalten. Neben Aminoborane mit raumerfüllenden Substituenten R müßten neue Metallierungsmittel getestet werden wie Na , Na/K , (NaHg) , $\text{Na}[\text{Fe}^{3+}]$, $\text{Na}[\text{Styrol}]$, NaCH_3 , NaCH_3 (mit TMEDA oder Kronenethern), (NaNH_2) , um die H-Substitution zu begünstigen.

Auch die Möglichkeit, über Me_3B und MNRMe_2 schließlich metallierte Diborylamine zu erhalten, sollte näher geprüft werden.

1.6.2 Metall-borylamide

Die Reaktivität der in dieser Arbeit beschriebenen Zinn-, Kupfer- und Quecksilber-borylamide wurde noch nicht untersucht: 47 sollte bei oxidativer Addition zu neuen Verbindungen des Sn(IV) führen; die Reaktion von 50 mit Komplexliganden (z.B. R_3P) könnte neue Kupfercluster erschließen. Die Möglichkeit einer oxidativen Kupplung von 50 wurde bereits erwähnt.

Weitere Metall-borylamide müßten zugänglich sein über die Reaktion von 2 mit MgCl_2 , ZnCl_2 , MnCl , PbCl_2 etc. auch Übergangsmetall-borylamide über z.B. MnCl_2 , FeCl_2 , $(\text{R}_3\text{P})_2\text{CoCl}_2$ oder Cp_2TiCl_2 . Auf die Gefahr von Nebenreaktionen, wie Cyclisierungen und Reduktionen, wie sie bei der Reaktion von Li bzw. $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Cp_2TiCl_2 auftreten, sei hingewiesen²³⁴. Auch der Weg, über Me_3B und $\text{M}(\text{NHMe})_n$ zu neuen Metallborylamiden zu gelangen, verdient Beachtung.

1.6.3 Reaktionen mit N-Lithio-aminoboranen

Die Synthese von BN- und BNY-Ketten und -Ringensowie von Y-funktionellen BNY-Ketten (z.B. $Y = -BCl_2$, $SiCl_3$, PCl_2) können sicher ausgebaut werden. Kovalente Element-Halogenide mit einer zusätzlichen basischen Funktion im Molekül (entsprechend der zusätzlichen sauren Borfunktion in N-metallierten Aminoboranen) sollten zu stabilen Dimeren und/oder zu Umlagerungen führen. Beispiele solcher Reagentien sind $RC(O)Cl$, $ClCN$, S_2Cl_2 und $NOCl$. Auch aus der Reaktion von Lewis-Säuren (ohne Halogenfunktion) mit R_2BNR^- würden neue Verbindungen resultieren: CS_2 sollte N-Dimethylboryl-dithiocarbamate zugänglich machen, B_2H_6 es erlauben, ein unsymmetrisches Diborylamin $(Me_2BNMeBH_2)_2$ abzufangen. Als weitere Reagenzien seien RN_2^+ ($\rightarrow Me_2BNMeNNR$), Diazomethan und seine substituierten Abkömmlinge, Tropylium- und Cyclopropenyl-Kationen, Imine, Iminiumkationen, $R-C\equiv N$ ($R=Ph$, tBu etc.), R_2S_2 , N_2O und Metall-carbonylverbindungen als Beispiele herausgegriffen.

1.6.4 Mechanistische Probleme

Ungeklärt sind noch die Mechanismen, nach denen aus 1 und 2, 3 und 4 entstehen (Reaktion 6 1, s.auch S.22). Erschwert wird eine Aufklärung sicher durch einen möglichen Austausch zwischen 1 und 2. Wie Hexamethylborazin 4 entsteht und die Gründe dafür, auch bei anderen bereits angesprochenen Systemen, wäre interessant herauszufinden. Auch wie BN-Ketten verschiedener Länge cyclisieren und wie man die Reaktionstemperatur der zu Ketten führenden Synthesen soweit erniedrigen kann, daß die Cyclisierung zurückgedrängt wird (Variation der Lösungsmittel, des Metallsubstituenten, der Halogenfunktion) muß im Detail noch geklärt werden.

1.6.5 Massenspektren

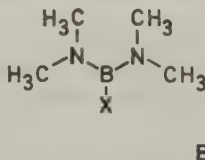
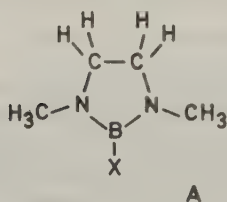
Zusätzlich zu den in dieser Arbeit angeführten Daten und den Ergebnissen früherer Untersuchungen^{30,187}) sollte die Auswertung weiterer Spektren es ermöglichen, für BN- und BNX-Verbindungen charakteristische Zerfallswege und Schlüsselpicks herauszufinden, einmal um auch mit dieser Methode Information über Bindungsstärken zu bekommen, zum zweiten, um Hinweise auf mögliche Umlagerungen im Molekül-Radikalkation zu erhalten, nicht zuletzt auch, um grobe Fehler bei der Anwendung von Koopmans Theorem bei der Interpretation der PE-Spektren der entsprechenden Verbindungen zu erkennen und zum dritten, um auch die Massenspektrometrie als verlässliches Mittel der Struktur-Ermittlung heranzuziehen.

2 Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Bor-funktionellen 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinen

2.1 Problemstellung

Die PE-Spektroskopie hat sich als hervorragende Methode erwiesen, den Einfluß des Substituenten X in Aminoboranen (R_2N)_nBX_{3-n} auf das BN- π -Elektronensystem zu studieren^{24,25,37,158,159}.

In 1,3,2-Diazaborolidinen A



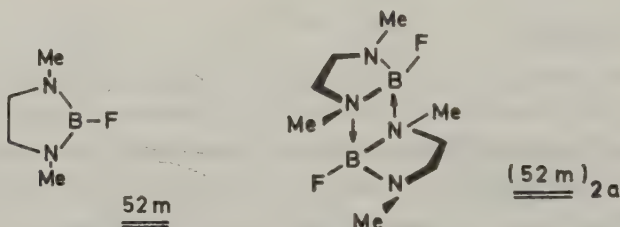
steht ein cyclisches BN-System zur Verfügung, das sich für eine erneute Untersuchung aus mehreren Gründen besonders eignet:

1. Das in einem Fünfring fixierte BN₂-System erlaubt die Darstellung einer großen Zahl von B-X-Derivaten, insbesondere den Zugang zu solchen, die im Falle der Bis(dimethylamino)-borane B instabil sind oder disproportionieren (z.B. X = SME).
2. Vom Fünfringgerüst darf erwartet werden, daß es seine weitgehend planare Molekülgeometrie nahezu unabhängig vom Substituenten X beibehält, sterische Einflüsse des Substituenten auf die BN₂-Einheit also ausgeklammert werden können.
3. Ein Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Bis(dimethylamino)-derivate B sollte eine Abschätzung dieses sterischen Einflusses, von Bock und Fuß<sup>25,37
- 4. Die Spektren erlauben eine zweifelsfreie Zuordnung der ersten Banden; der Einbau des BN₂-Systems in einen Ring bringt scharfe Banden, zuweilen sogar mit auswertbarer Schwingungsfinstruktur mit sich.
- 5. Gruppentheoretisch weist das der ersten PE-Bande zugeordnete π_{nb} -MO eine Knotenfläche entlang der B-X-Bindung und senkrecht zu der Ringebene auf und ist damit eine Sonde für induktive Einflüsse des Substituenten. Konjugative Wechselwirkungen des</sup>

Wie auch $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BNCO}^{192,29)}$ ist 52e monomer nur wenige Tage stabil und bildet einen Hexan- und Et_2O -unlöslichen Festkörper [Polymerisation(?)]. Bezüglich 52 m siehe 2.2.2

2.2.2 "Anomale", reversible Dimerisierung von 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin, 52m

Nach (55) dargestelltes flüssiges 52m ist nach massen- und NMR-spektroskopischen Befunden monomer, kristallisiert dann aber im Laufe von wenigen Tagen partiell und weist dann in den NMR-Spektren zusätzliche Signale auf, die mit einer Dimeren-Konstitution



wie man sie üblicherweise bei B-N-Verbindungen findet (52m)_{2a}, nicht im Einklang stehen ($\delta^{11}\text{B}$: 7.3(1), 0.4(1, Triplet) ppm). Die Kristalle verflüssigten sich beim Isolationsversuch und waren durch einfaches Umkondensieren wieder in 52m überführbar. Auch beim Verdünnen einer Lösung in Pentan erhöht sich der Monomeren-Anteil. Da Winterstein entsprechende Signale bereits beim Darstellungsversuch von 3,5-Difluoro-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin gefunden hatte¹⁹⁰⁾, das als Monomeres jedoch nicht beständig ist, konnte eine Röntgenstrukturanalyse vom Dimeren dieser Verbindung wohl auch die Struktur von (52m)₂ aufklären. Aus dem Ergebnis der Strukturanalyse (siehe 3.5) folgt für (52m)₂ eine Konstitution, die zwar ebenfalls zwei Fünfringe über einen Vierring verknüpft,

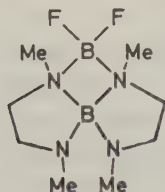
* Physikalische und spektroskopische Daten sind dem Versuchsteil zu entnehmen.

Die IR- und Massenspektren dieser Verbindungen eignen sich nicht zur Diskussion der BX- oder BN-Bindungsstärken, die IR-Spektren weil $\nu_{\text{B-N}}$ sicher stark mit δ_{CH_3} , vor allem aber in Ringpulsationen verknüpft ist; die Massenspektren, weil die Fragmentierung der M^+ -Ionen immer mit einer Wasserstoffabspaltung beginnt (Ringöffnung?), die Auftrittspotentiale für $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BX} \rightarrow (-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{B}^+ + \text{X}$ also nicht bestimmbar sind (siehe hierzu auch¹³⁹⁾).

52 $\frac{1}{2}$, g, m und das Trimethylsilylderivat dienten zusätzlich einer Ermittlung von Kopplungskonstanten zwischen ^{11}B und den direkt gebundenen Kernen²⁰⁸⁾.

jedoch eine BN_4 - und eine BN_2F_2 -Einheit besitzt.

Durch die Struktur sind auch die ^{11}B -NMR-Daten erklärbar. Zwei verschiedene Sorten von Boratomen verursachen zwei verschiedene Signale, wobei das der BF_2 -Gruppe durch Kopplung zu einem Triplet

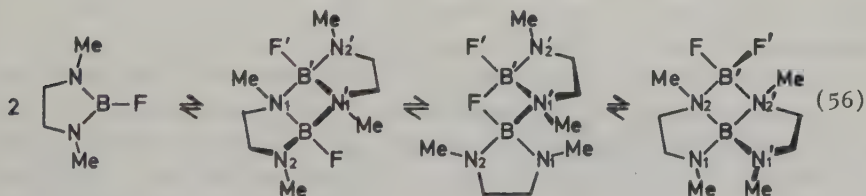


$\delta^{11}\text{B}$: 0.4 (T) ppm, $J_{\text{BF}} = 43$ Hz
7.3 (S) ppm

(52m)_{2b}

aufgespalten wird. Bemerkenswert ist im Falle von (52m)_{2b} die Reversibilität der Dimerisierung, die ja unter "Platzwechsel" eines Fluor- und eines Stickstoffatoms abläuft und zum zweiten die Tatsache, daß für das Dimere im ^1H -NMR-Spektrum für die N-CH_3 -Protonen nur ein einziges breites Signal auftritt (siehe Abb.36) und somit eine Fluktuation der BF_2 -Gruppe angenommen werden muß (Eine Aufhebung der Äquivalenz ist im ^1H -NMR-Spektrum bis -60°C nicht festzustellen).

Das folgende Schema enthält einen Vorschlag für die zu durchlaufenden Schritte beim Monomer-Dimer-Gleichgewicht, basierend auf der Vorstellung, daß erstens immer die größtmögliche Zahl von koordinativen Bindungen erhalten bleibt und zweitens, daß die Bewegung im Molekül möglichst klein gehalten wird.



Danach soll zunächst "normale" Dimerisierung erfolgen, danach durch Rotation um die BN_1 -Bindung das Fluoratom F in die Brückenstellung gehen und durch ein Stickstoffatom wieder verdrängt werden (im Falle von N1 Reaktion nach der linken, bei N2 oder N2' nach der rechten Seite)

Abb. 36 zeigt NMR-Signale in verschiedenen Stadien von (56)

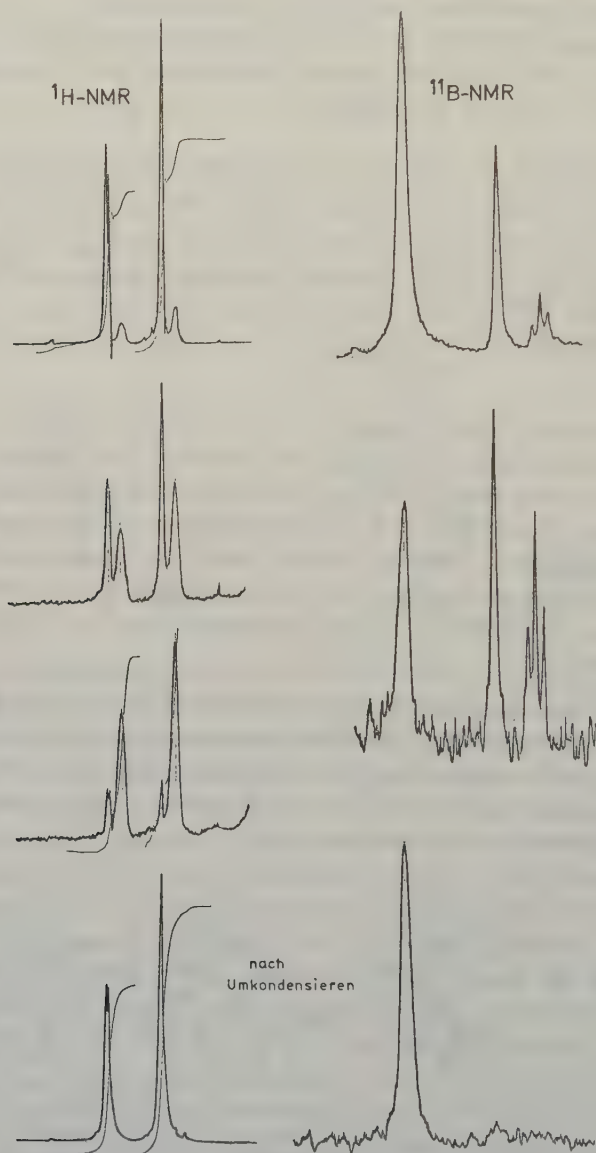
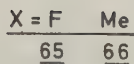
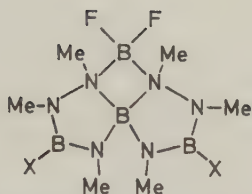


Abb. 36 NMR-Spektren von 52m bei verschiedenen Gleichgewichtslagen



(52m)₂ und die beiden Triazadiborolidine 65 und 66 sind die bislang einzigen Vertreter dieser "anormalen" Dimerisation. Weder die entsprechenden Sechsringe, noch die Chlorverbindungen zeigen diese Art Dimerisierung. Dies legt den Schluß nahe, daß der Raumbedarf des Chloratoms eine Dimerisierung behindert und daß zweitens die Entlastung der Ringspannung in einem Fünfring mit einem sp²-BN₂ System wohl als treibende Kraft wirkt*.

Weiter ist wohl eine zyklische Verbindung Voraussetzung für stabile "anomale" Dimere. Wenn keine spirozyklische BN₄-Einheit entstehen kann, hat das System die Möglichkeit, durch Öffnen zweier gegenüberliegender B-N-Bindungen ein BN₃- und ein F₂BN-Molekül zu bilden, wobei letzteres dann als stabiles "normales" Dimeres dem Gleichgewicht entzogen wird. Genau das wird z.B. bei (Me₂N)₂BF, 54m beobachtet, wenn auch nur unsichere Hinweise vorliegen¹⁹¹), daß beim Disproportionierungsvorgang von 54m ein "anomales" Dimeres mitbeteiligt ist.

2.3 Ionisierungsenergien und MO-Korrelationen von 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinen

Die vertikalen Ionisierungsenergien der Diazaborolidine 52a-p und 53a-i sind in Tab.20 aufgelistet. Wegen breiter, eng zusammenliegender und z.T. unaufgelöster Bandenmaxima im Bereich hoher Ionisierungsenergien wird auf Werte mit IE_v > 13 eV verzichtet. Einige Banden lassen eine Schwingungsfineinstruktur erkennen; die Daten sind in Tab.21 enthalten. Einige charakteristische Spektren zeigt Abb. 37.

* In diesem Sinne darf wohl auch die Beobachtung verstanden werden, daß (-CH₂NCH₃)₂BMe, 52b, LiMe addiert unter Bildung von [(-CH₂NCH₃)₂BMe₂]⁻Li⁺ δ¹H: 2.55(4), 2.12(6), -0.70(6)ppm; δ¹¹B: -1.95ppm.

Tab. 20 Vertikale Ionisierungsenergien IE_v (eV) von 

Nr	X	IEv(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
<u>52a</u>	H	7.55	9.62	11.7(sh)	12.10			
<u>b</u>	Me	7.54	9.35	11.4(sh)	11.85	12.2(sh)	12.67	
<u>c</u>	^t Bu	7.46	9.37	9.92	10.76	11.5(sh)	12.35	
<u>d</u>	SiMe ₃	7.47	9.48	10.17	11.7(sh)	13.1		
<u>e</u>	NMe ₂	7.55	9.75	11.8(sh)	12.3			
<u>f</u>	NHMe	7.47	8.10	10.13	12.10			
<u>g</u>	PMe ₂	7.54	9.54	10.42	12.10			
<u>h</u>	AsMe ₂	7.58	8.26	9.68	10.68	11.5(sh)	11.9	12.7
<u>i</u>	OMe	7.55	8.94	10.5(sh)	10.8	11.46	11.84	12.22
<u>k</u>	SMe	7.64	8.38	10.05	10.43	11.9(sh)	12.38	
<u>l</u>	SeMe	7.72	8.08	9.86	10.23	12.04		
<u>m</u>	F	7.90	9.64	12.1	12.9			
<u>n</u>	Cl	7.90	9.58	11.14	12.0			
<u>o</u>	Br	7.92	9.52	10.38	11.21			
<u>p</u>	I	7.90	9.04	9.56	10.55			
<u>52a</u>	Ph	7.48	8.73	9.06	9.73	10.58	11.7	12.7
<u>b</u>	CH=CH ₂	7.50	9.19	10.28	11.0	11.8		
<u>c</u>	C=OMe	7.52	9.14	9.61	10.43	11.9(sh)	12.36	
<u>d</u>	CN	8.03	10.05	11.91	12.38			
<u>e</u>	NCO	7.90	9.42	10.68	11.49	12.60		
<u>f</u>	NCS	7.96	9.01	10.35	12.3	13.0		
<u>g</u>	NMeBMe ₂	7.52	8.70	9.60	10.10	} siehe auch 1.5.2.4.6		
<u>52b</u>	N(SiMe ₃)BMe ₂	7.52	9.13	10.08	10.84			
<u>53h</u>	B(NMeCH ₂ -) ₂	7.30	9.16	9.55	11.75			
<u>53i</u>	N(BMeNMe) ₂	7.35	8.75	9.57	10.8(sh)	11.4(sh)	12.3	

Tab. 21: Schwingungsfeinstrukturen der ersten PE-Banden

X	$\bar{\nu}^+ [\pm 100 \text{ cm}^{-1}]$		
	1. Bande	2. Bande	3. Bande
<u>52a</u>	H	1050	1050
<u>b</u>	Me	1050	1250
<u>c</u>	^t Bu	800	1000
<u>e</u>	NMe ₂	1200	-
<u>i</u>	OMe	-	1250
<u>k</u>	SMe	1000	-
<u>l</u>	SeMe	950	-
<u>m</u>	F	1350	1400
<u>n</u>	Cl	1000	1200
<u>o</u>	Br	-	1200
<u>p</u>	I	1000	500
<u>53a</u>	Ph	1000	-
<u>b</u>	CH=CH ₂	1100	1000
<u>d</u>	CN	1300	-
<u>e</u>	NCO	1290	1290

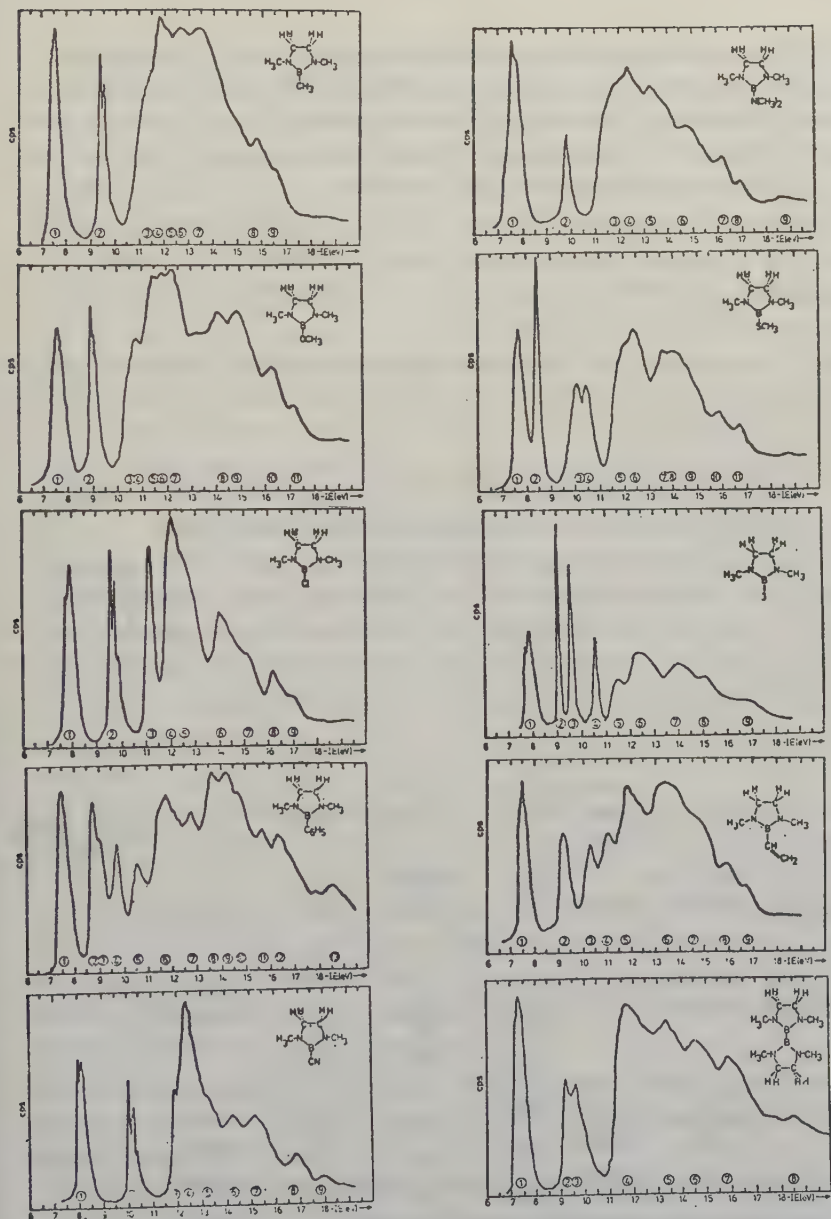


Abb. 37: PE-Spektren einiger ausgewählter 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidine

Im folgenden wird zuerst der Einfluß auf B-N- und B-X-Bindung bei Variation des Substituenten innerhalb der ersten Achterperiode untersucht, darauf folgt eine Betrachtung homologer Reihen und die dritte Diskussion betrifft Substituenten, die selbst ein konjugationsfähiges π -System besitzen.

Jede Korrelation zwischen Ionisierungsenergien und Orbitalenergien in der MO-Modellvorstellung setzt die Gültigkeit von Koopmans Theorem¹⁹³⁾ voraus (Äquivalenz von IE_V und E_{SeF} , siehe hierzu auch^{23-25,109,194)}).

Reorganisierungsenergien beim Übergang zum Radikalkation können im Rahmen der vergleichenden Betrachtungsweise in dieser Arbeit als vernachlässigbar und/oder gleichsinnig betrachtet werden.

2.3.1 Einfluß von Substituenten aus der ersten Achterperiode des Periodensystems (einschließlich Wasserstoff)

Der Einfluß eines Substituenten X aus der ersten Achterperiode wird bestimmt durch seine Elektronegativität und seine Fähigkeit mit den BN_2 - π -System eine Wechselwirkung einzugehen (Abb.38) (Die Reihe enthält keine Substituenten der 2. und 3. Gruppe, MeBe- oder Me₂B-Derivate sind bislang unbekannt).

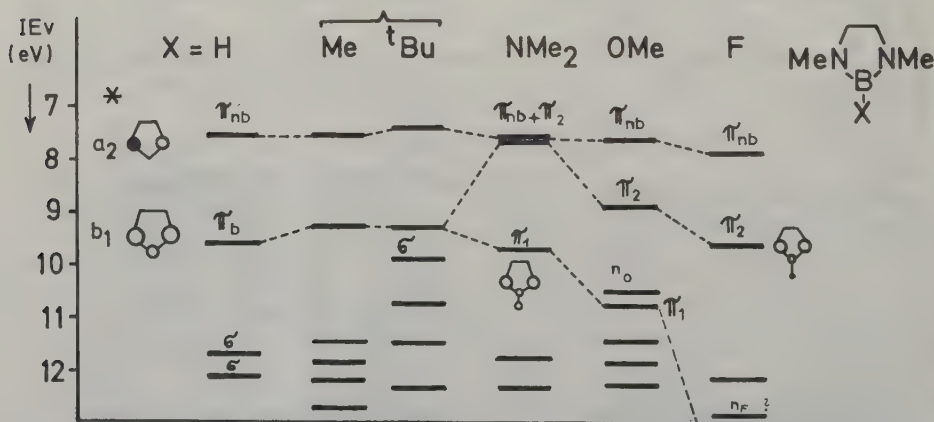


Abb. 38 π -Korrelationsdiagramm für 52a-c, e, i und m (<13 eV)

* Bei dieser wie den folgenden Darstellungen werden die Symmetrierassen der C_{2v} -Symmetrie verwendet und jeweils nur Hauptkoeffizientenanteile berücksichtigt.

Der induktive Effekt eines elektronegativen Substituenten ist umso größer, je größer die Koeffizientenanteile am Boratom sind. Der Einfluß auf π_{nb} ist demgemäß gering. Es wird durch den +I-Effekt der Methyl-Gruppen beim Übergang von $X = Me$ zu tBu leicht angehoben und zu $X = F$ hin abgesenkt. Stärker wirkt der Effekt auf das $b_1-\pi_b$ -Orbital: Es wird von $X=H$ nach $X=Me$ angehoben, beim Übergang zu $X = ^tBu$ bleibt es jedoch nahezu lagekonstant, ein zweiter Effekt (Hyperkonjugation?) kompensiert den +I-Effekt.

Bei Substituenten, die freie Elektronenpaare tragen (NMe_2 , OMe , F), beeinflußt deren Elektronegativität über die Energie der (fiktiven) Startorbitale von MeX bei der LCB0 mit $b_1-\pi_b$ des unsubstituierten Borolidinringes beide π -Orbitale (π_1 und π_2) des Borolidinringes, und zwar werden sie von $X = NMe_2$ nach $X = F$ hin stark abgesenkt.

Im Falle des Dimethylamino-Derivats ist die konjugative B-X-Wechselwirkung so groß, daß die antibindende LCB0 und das π_{nb} -Orbital entartet sind, also ein reines BN_3 -System vorliegt, in dem die exocyclische π -Bindung denen des Ringes nicht nachsteht.

Die Methoxy-Verbindung weist neben den π_{nb} -, π_1 - und π_2 -Orbitalen ein Orbital ($\hat{=} IE(3)$) auf, das aufgrund seiner Lage dem verbleibenden freien Elektronenpaar am Sauerstoff zugeordnet wird ($IE_v = 10.5$ eV z.Vgl. $Me_2O:IE_1 = 10.04$ eV¹⁹⁵).

Die entsprechenden n_F -Orbitale des Fluorborolidins werden bei $IE \geq 13$ eV erwartet (z.Vgl. IE von $HF \approx 16$ eV¹⁹⁶); $IE(1)$ von $BF_3 = 17.1$ eV^{25,197}, $IE(1)$ von $MeF = 13.0$ eV^{194a}), sind jedoch nicht eindeutig zuzuordnen. Durch den hohen Energieunterschied fällt auch die Aufspaltung mit dem $b_1\pi$ -Orbital klein aus. Während π_1 nahe bei den n_F -Orbitalen vermutet wird, liegt π_2 bei etwa der gleichen Energie wie im H-Derivat, mit vermutlich sehr kleinen Koeffizienten am Fluoratom.

Die Verringerung von $(IE_v(\pi_2) - IE_v(\pi_{nb}))$ im Vergleich zum H- oder CH_3 -Derivat kann als Maß für die Größe der B-X- π -Wechselwirkung gewertet werden:

X	H	Me	NMe_2	OMe	F
$\Delta IE_{1,2} [eV]$	2.07	1.81	0	1.39	1.74

Mit der Vernachlässigung der auf beide Orbitale verschieden stark wirkenden I-Effekte entsteht zwar ein kleiner Fehler; trotzdem wird deutlich, daß der starken exocyclischen B-N-Bindung in 52e die π -Bindungsstärken im OMe- und F-Derivat mit deutlichem Abstand folgen.

Auch bei einer LCB0-Betrachtung (Abb.39) ist der Einfluß des I-Effekts nur schwer abzuschätzen (siehe F-Derivat), ebenso

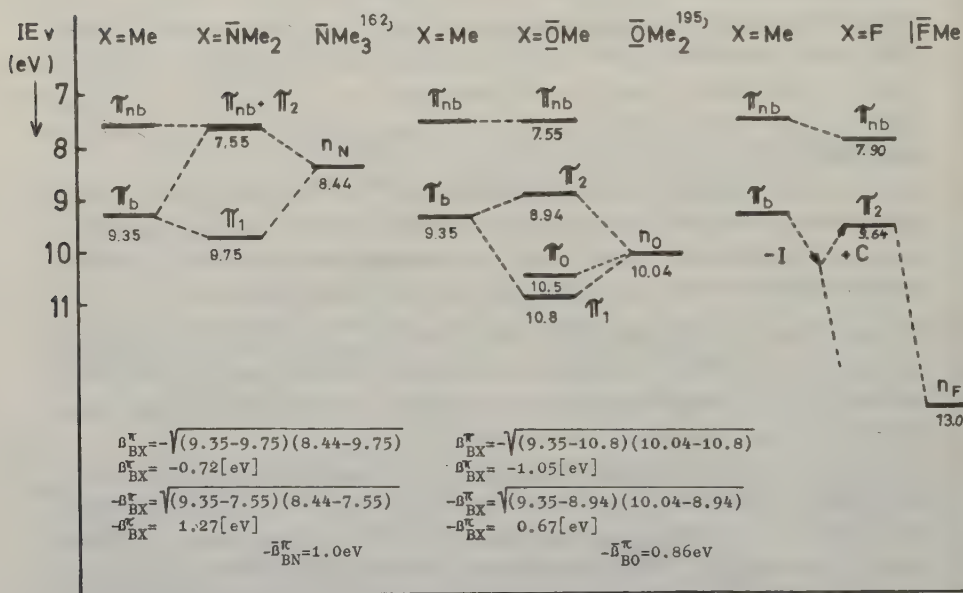


Abb. 39 π -LCB0- und Hückel-Betrachtung für 52e, i und m

der Fehler, den man durch Vernachlässigung der Substituentengeometrie (NMe₃:pyramidal, NMe₂-Substituent:trigonal planar) oder von Verdrillungseffekten macht. Eine β -Berechnung auf der Grundlage einer Hückel-Säkular determinante scheint deshalb im Falle des F-Derivats nicht sinnvoll. Für 52e und 52i wird mit einer Mittelwertbildung der β_{BX}^{π} -Werte für bindende und antibindende Wechselwirkung der Fehler verkleinert.

Als Startorbitale werden die des Methylderivats verwendet, in Übereinstimmung mit den Korrelationspartnern (und anderen LCBO-Korrelationen in dieser Arbeit). Einer stärkeren Verdrillung des Me_2N -Substituenten gegen die Fünfringebene, die β_{BN}^{π} - verglichen mit einer koplanaren Konfiguration - vermindert haben könnte, widerspricht das Zusammenfallen von π_{nb} und π_2 . π_2 müßte dann entsprechend abgesenkt sein.

2.3.2 Homologe Reihen

2.3.2.1 Methyl-, ^tButyl- und Trimethylsilyl-diazaborolidin

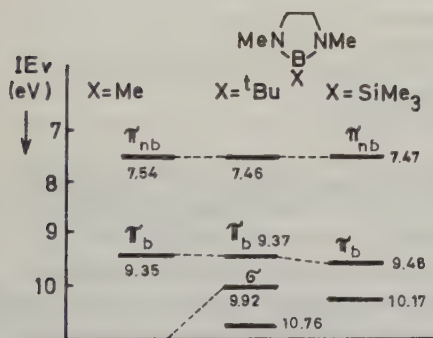


Abb. 40: π -Korrelationsdiagramm für 52d

Beim Übergang von $\text{X}=\text{}^t\text{Bu}(\text{CMe}_3)$ zu $\text{X}=\text{SiMe}_3$ bleibt π_{nb} lagekonstant und π_{b} wird leicht abgesenkt. π_{b} zeigt ein ähnliches Verhalten wie π_{b} von $\text{CH}_2=\text{CHX}$ beim Übergang von $\text{X}=\text{CMe}_3$ nach SiMe_3 ²⁴⁾. Es ist ausgeprägter als bei den Bis(dimethylamino)-Derivaten ($\Delta\text{IE}_2 = -0.02$ eV, siehe 2.4).

Eine Erklärungsmöglichkeit für das Absinken des π_{b} -Orbitals trotz steigender Elektropositivität wäre einmal abnehmende Hyperkonjugationsmöglichkeiten mit symmetriegerechten CC_3 - bzw. SiC_3 -Orbitalen bei $\text{X}=\text{CMe}_3 \rightarrow \text{SiMe}_3$ analog den Alkyl- und Silylethylenen²⁴⁾, aber auch eine Beimischung unbesetzter Si-d-Orbitale ($(p \rightarrow d)\pi$ -Rückbindung, die z.B. auch bei der Erklärung der Orbitalreihenfolge in Silylethylenen herangezogen wird^{235,236)}).

2.3.2.2 Substituenten der 5. Hauptgruppe

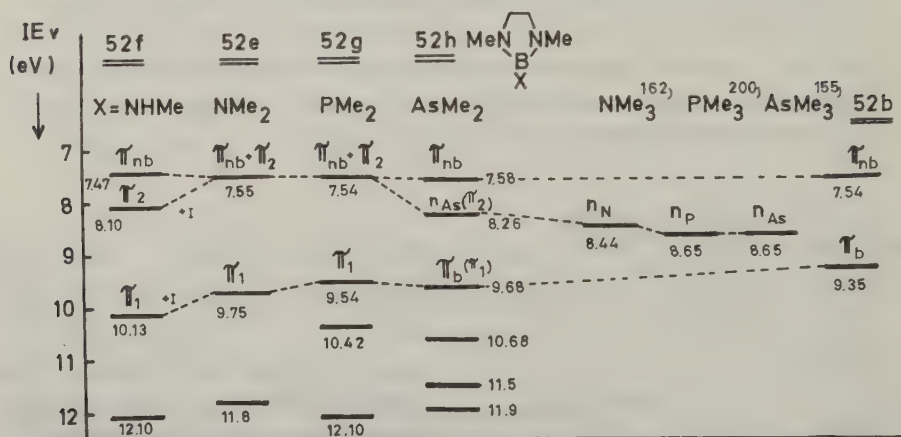
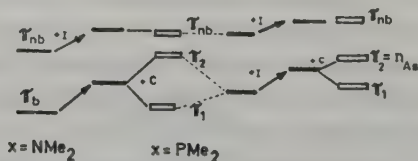


Abb. 41: π -Korrelationsdiagramm für 52e-h

Während man den Unterschied zwischen π_{nb} und π_2 im NHMe-Derivat wegen des +I-Effektes der zweiten Methylgruppe beim Übergang von -NHMe zu -NMe₂ - der auch π_1 anhebt - erwartet, überrascht es, daß bei der Phosphinoverbindung die Entartung nicht aufgehoben wird und damit eine ähnlich starke π -Wechselwirkung wie bei X=NMe₂ vorgetäuscht wird. Einer einfachen Störungsbetrachtung zufolge, wird durch die Verringerung des VSIP (Valenzschalen-Ionisierungspotential) mit der Hauptquantenzahl ein Anheben der MOs nach Maßgabe der Koeffizientenanteile erwartet (+I), d.h. π_b sollte nach "oben" wandern, π_{nb} ebenfalls, aber in geringerem Maße (Unter der Voraussetzung eines einigermaßen invariablen Ringgerüsts sind



weitere Störungseinflüsse zu vernachlässigen). Nach einer (jetzt kleineren) Aufspaltung des π_b -Orbitals durch das Phosphin-Elektronenpaar (+C) kann π_2 etwa die Lage des π_{nb} (52e) erreichen,

π_{nb} ($\underline{\underline{52g}}$) sollte jedoch darüber liegen, π_{nb} ($\underline{\underline{52h}}$) noch höher. π_1 und π_2 nehmen die erwarteten Lagen ein (Das leichte Absinken von π_1 in $\underline{\underline{52h}}$, verglichen mit $\underline{\underline{g}}$, kann seine Ursache in kleinen Geometrieänderungen am Substituenten haben). π_{nb} bleibt jedoch unverändert bei ca. 7.55 eV. σ/π - oder "through-space" - Effekte²⁰¹⁾ unbekannter Art können zur Erklärung herangezogen werden, plausibler jedoch ist (siehe auch 2.3.2.3) eine leichte Beimischung unbesetzter (d?) Orbitale des Substituenten (was einer N_2BX -Rückbindung entsprechen würde).

2.3.2.3 MeO- MeS- und MeSe-Diazaborolidine

Für die Korrelation der π -Orbitale der Chalkogen-Derivate (Abb.42) ist die gleiche Argumentation wie vorstehend (2.3.2.2) anwendbar. Gut zu beobachten ist der Einfluß des beim Übergang $\underline{\underline{52i-1}}$ sinkenden VSIP als nahezu paralleles Ansteigen der Orbitale π_1 , n_X und π_2 ($=n_X$). Das π_{nb} -MO steigt nicht nur nicht mit an, sondern sinkt jeweils etwa um 0.1 eV ab. Dies nährt den Verdacht, daß dies durch schwache Wechselwirkung mit unbesetzten d-Bahnfunktionen des Schwefels bzw. Selens hervorgerufen wird.

Das Absinken des π_{nb} -Orbitals täuscht eine zu geringe Energiedifferenz zum π_2 -Orbital vor ($\Delta E_{1,2}=0.74$ eV), was als Zeichen für eine starke B-S- π -Bindung mißgedeutet werden könnte (siehe 2.3.1). Weshalb eine d-Orbitalbeimischung π_2 nicht in derselben Weise wie π_{nb} beeinflußt, liegt darin begründet, daß der Hauptkoeffizientenanteil beim Übergang von $\underline{\underline{52i}}$ zu $\underline{\underline{1c}}$ vom NBN- zum S-Molekülteil wechselt, wie man aus einer LCBO mit $\underline{\underline{52b}}$ und OMe_2 bzw. SMe_2 erkennen kann.

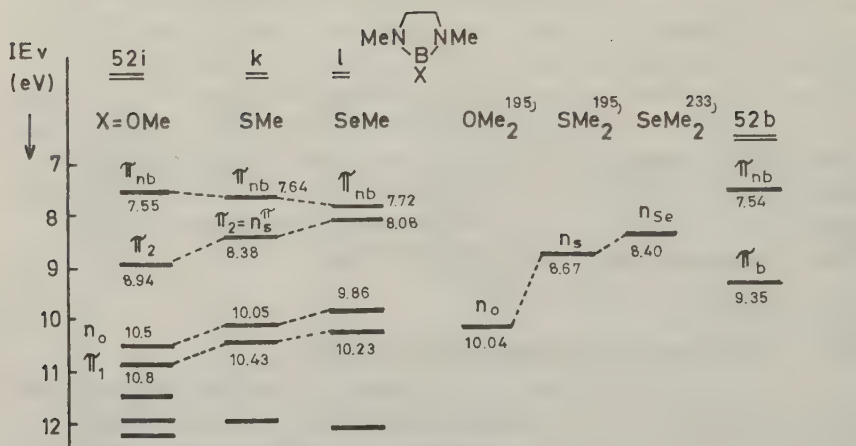


Abb. 42: π -Korrelationsdiagramm für 52i-l

2.3.2.4 Halogen-diazaborolidine

Auch auf die Halogen-diazaborolidine sind die VSIP-Störungsargumente anwendbar.

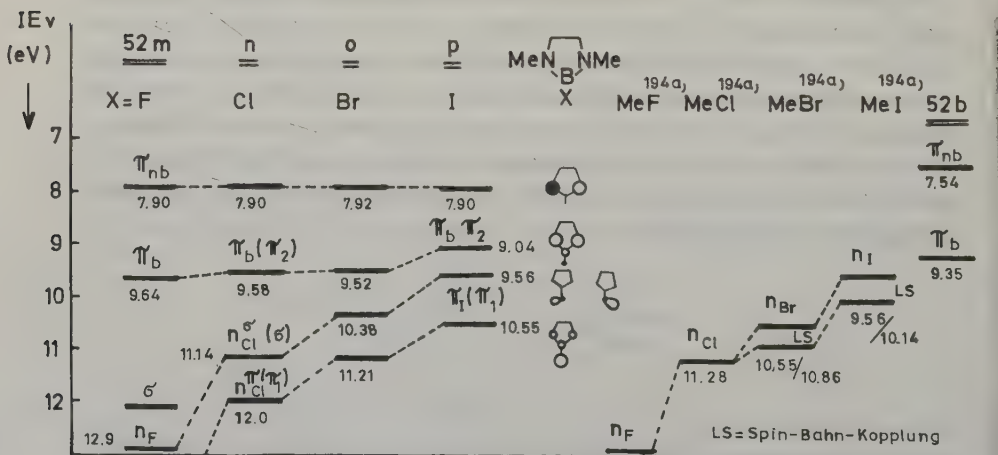


Abb. 43: π -Korrelationsdiagramm für 52m-p

Das dritt- und viertoberste Orbital steigt von $\underline{52m}$ zu $\underline{p}$ im selben Maße an wie die n_{Hal} -Orbitale von MeCl zu MeI. Der vierten IE wird ein n_{Hal} -Orbital mit geringer bindender Beimischung eines NBN- τ_b -Orbitals zugeordnet. Die dritte IE wird mit den "5"-lone-pairs am Halogenatom, mit entsprechenden Wechselwirkungen zum Fünfring-6'-Gerüst, verbunden.

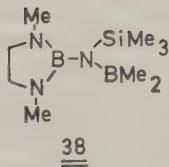
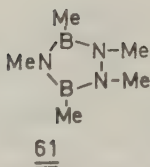
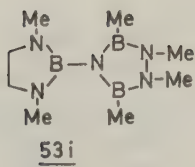
Entsprechend der Lage von n_{Hal} und τ_b in $\underline{52b}$ trägt das zweitoberste Orbital die Hauptkoeffizientenanteile an der NBN-Einheit, antibindend kombiniert mit einem kleinen Hal-Koeffizienten und zwar in allen vier Molekülen (i.Ggstz. zu $\underline{52i-1}$ s.2.3.2.3).

Das oberste Orbital von $\underline{52m}$ ist durch den -I-Effekt (2.3.1) im Vergleich zu $\underline{52b}$ abgesenkt, steigt aber mit abnehmender Elektronegativität des Substituenten nicht wieder an. Auch hierfür kann wieder eine Beimischung unbesetzter d-Orbitale des Substituenten verantwortlich gemacht werden, ebenso für den nur geringfügigen Anstieg des τ_b -Orbitals beim Übergang vom Chlor- zum Bromderivat. Der ebenfalls nur geringe Unterschied zwischen τ_b von $\underline{52m}$ und $\underline{52n}$ wird durch die weit schwächere konjugative Wechselwirkung zwischen Halogen- und Borolidin- τ -Orbitalen im Chlorborolidin erklärt, im Fluorderivat kompensiert diese (antibindende) Wechselwirkung weitgehend den -I-Effekt des Fluorsubstituenten (siehe 2.3.1).

Es scheint naheliegend, für das Anheben des τ_b -Orbitals ($X=\text{Br} \rightarrow \text{I}$) außer der Elektronegativitätsabnahme des Substituenten auch eine zunehmende antibindende Beimischung des Substituenten- τ -Orbitals verantwortlich zu machen. Hierfür spricht der abnehmende Energieunterschied zwischen τ_b in $\underline{52b}$ und n_{Hal} , ein Indiz dagegen ist jedoch die zunehmende Bandenaufschärfung ($X=\text{Cl} \rightarrow \text{I}$), die für wachsenden "lone-pair"-Charakter der (auch in der Größe sich stärker unterscheidenden) Orbitale spricht.

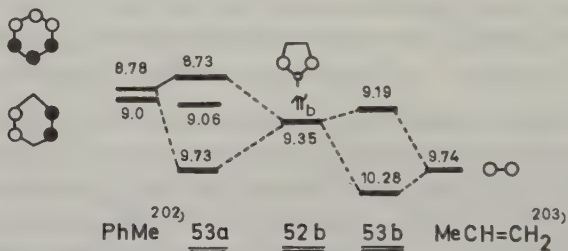
2.3.3 Substituenten mit Mehrfachbindungen (τ -Substituenten)

Die Zuordnung der Banden von Diazaborolidinderivaten mit τ -Substituenten gelingt nicht in allen Fällen zweifelsfrei (Abb.44). Unproblematisch ist die Interpretation der Spektren bei $\underline{53i}$ und $\underline{38}$.



In beiden Fällen setzen sie sich additiv aus den Spektren der Komponenten zusammen und drücken damit einen Verdrehungswinkel der beiden Teilsysteme von $\sim 90^\circ$ aus (erste PE-Banden von 61: 7.47, 8.74 eV). Bezüglich 38 siehe 1.5.2.4.6, S. 81.

Im Spektrum des Phenylderivats treten zwei nahe beieinander liegende Banden bei ~ 9 eV auf, die aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit entsprechenden Banden des Toluols (Abb.44) lokalen π -Orbitalen der Phenylgruppe zugewiesen werden. Der etwas größere Energieunterschied (0.33 eV gegenüber 0.22 eV) läßt eine geringe Wechselwirkung mit dem BN_2 -System vermuten, ebenso die - verglichen mit π_b in 52b - erhöhte 4.Ionisierungs-



energie; für β_{BX}^{π} wird ein sehr kleiner Wert erwartet (≈ -0.4 eV). Eine größere Wechselwirkung erlauben offenbar die sterischen Verhältnisse nicht.

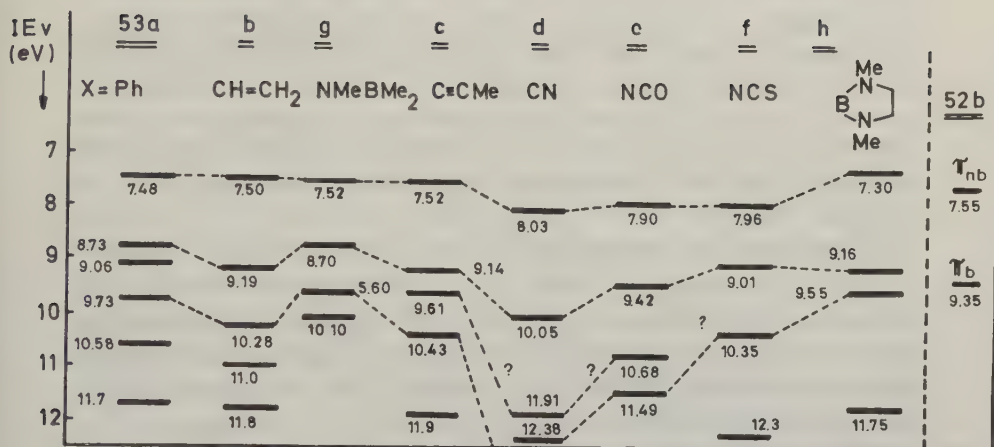


Abb. 44: π -Korrelationsdiagramm für die Diazaborolidine 53a-h

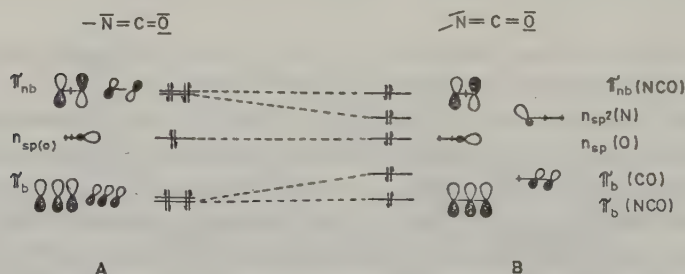
Ein größerer β -Wert* errechnet sich für das Vinylderivat 53b ($\beta_{BX}^{\pi} = -[(9.74-10.28)(9.35-10.28)]^{1/2}$ bzw. $-\beta_{BX}^{\pi} = [(9.74-9.19)(9.35-9.19)]^{1/2}$ $\bar{\beta}_{BX} = -0.50 \pm 0.1$ eV), während die π -Wechselwirkung in 53g trotz des größeren Koeffizienten am Substituenten-Stickstoffatom wieder kleiner wird. $\bar{\beta}_{BX}^{\pi}$ ist mit -0.39 eV wesentlich kleiner als im Dimethyl-aminoderivat 52e (-1.0 eV) und läßt einen Verdrehungswinkel zwischen 45 und 90° erwarten ($\beta_{BX}^{\pi} = -[(8.92-9.60)(9.35-9.60)]^{1/2} = -0.40$ eV, $-\beta_{BX}^{\pi} = [(8.92-8.70)(9.35-8.70)]^{1/2} = -0.38$ eV).

Die beiden orthogonalen π -Systeme in Dimethylacetylen haben eine gemeinsame Ionisierungsenergie von 9.59 eV²⁰⁴). Eines der beiden Systeme spaltet im Spektrum des Propinyl-Diazaborolidins 53c durch Konjugation mit τ_b des Borolidinsystems zu den Banden bei 9.14 und 10.43 eV auf, das dazwischen liegende Orbital ist dem orthogonalen lokalen Substituenten π -System zugeordnet.

* hier, wie im folgenden sind immer Absolutbeträge gemeint.

Beim Übergang zum isoelektronischen Cyanoborolidin ist eine drastische Absenkung aller Orbitale zu beobachten. Sogar das π_{nb} -MO wird um 0.5 eV erniedrigt, stärker noch als beim Übergang zu $X=F!$ (-I-Effekt). Für die Zahl der Banden und die Art der Aufspaltung gilt analoges wie beim Propinylderivat. Die Zuordnung der Bande bei 11.91 eV zu dem zum π -BN₂-System orthogonalen π_{CN} -MO orientiert sich an der entarteten π -Bande von MeCN (12.21 eV)^{194a}). Das MO mit bindender Wechselwirkung zwischen beiden Molekülteilen ist bei 12.38 eV oder noch tiefer zu suchen, ebenso des lone-pair des Cyano-Stickstoffatoms (13.14 eV bei MeCN¹⁹⁴).

Im Isocyanato- und Isothiocyanato-diazaborolidin, 53e und f, entstehen Zuordnungsprobleme durch die unbekannte Struktur der Moleküle. Im Substituenten NCO(S) kann man das Stickstoffatom formal als sp- oder als sp²-hybridisiert betrachten, woraus sich verschiedene Orbitalfolgen ergaben, wie am Beispiel des NCO-Restes ausgeführt wird:

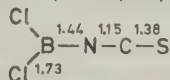


Im Falle A würde die NCO(S) Gruppe auf die C₂-Achse des Borolidinringes zu liegen kommen, eines der beiden entarteten π_{nb} -Orbitale könnte mit π_b (NBN) kombinieren; im Falle B kann die gleiche LCBO stattfinden - der NCO-Rest steht dann koplanar zum Fünfring - oder es 'überlappt' das freie Elektronenpaar am Stickstoff - dann kommt der Substituent in der Spiegelebene des Rings zu liegen. EHT- und CNDO/2-Rechnungen¹⁰⁹) favorisieren die letztgenannte Möglichkeit.

Die $\delta^{11}B$ -Werte von 53e und f (22.1 und 19.8 ppm) legen einen B-N=C-Winkel von etwa 180° nahe (~Fall A), denn die starke Hoch-

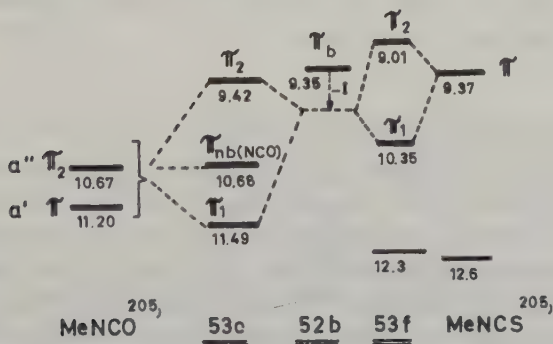
feldverschiebung kann nur durch den Kreisstrom-Anisotropiekegel eines Dreifachbindungssystems (wie etwa auch im Cyanoborolidin, $\delta^{11}\text{B}$: 20.8 ppm) auf dessen Achse das Boratom etwa liegt, befriedigend erklärt werden.

IR-Spektren-Analysen von X_2BNCS und X_2BNCO ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)²³⁰⁾ legen ein lineares BNCS(O)-Gerüst nahe:



PE-spektroskopische Untersuchungen an Trimethylsilylisocyanat- und -isothiocyanat²⁰⁵⁾ machen eine schwache (d-p) π -Wechselwirkung für eine Aufweitung des Si-N=C-Winkels verantwortlich. Für dieselben Verbindungen ergibt eine Elektronenbeugungsanalyse²³⁸⁾ einen Winkel von etwa 150°.

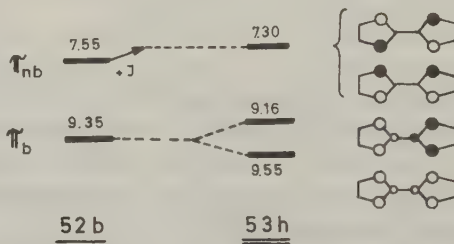
Den PE-Spektren von $\underline{53e}$ und $\underline{f}$ lassen sich keine Hinweise auf die Geometrie entnehmen. $\underline{53e}$ weist eine Bande bei 10.68 eV auf, die genau einer der aufgespaltenen π_{nb} -Banden von MeNCO entspricht (a''), während man aus dem Vergleich der zweiten (a') und π_{b} von $\underline{52b}$ mit den Banden von $\underline{53e}$ bei 9.42 und 11.49 eine, möglicherweise nur geringe, BX- π -Wechselwirkung folgern kann.



Die π -Bande von MeNCS liegt im gleichen Energiebereich wie π_{b} von $\underline{52b}$; im Spektrum von $\underline{53f}$ beobachtet man eine deutliche Aufspaltung zu π_1 und π_2 ($\Delta\text{IE}=1.34$ eV!). Wendet man das Orbitalfolgeschema des NCO-Restes an, vermißt man eine zusätzliche Bande für π_{nb} (NCS) bei etwa 9.37 eV. Schwer einschätzbare Einflüsse des Schwefelatoms verbunden mit einem starken -I-Effekt (Absenkung der $\pi_{\text{nb}}(\text{BN}_2)$ -Banden um ~ 0.4 eV!) und den Geometrie Problemen

lassen eine weitergehende Interpretation nicht geboten erscheinen.

Die leichte Aufspaltung der π_b Bande des Bis(borolidin)yls 53h zeigt eine Verdrillung der beiden Fünfringsysteme von weniger als 90° an (in der Röntgenstrukturanalyse wird ein Winkel von 59° gefunden, siehe 3.3)*.

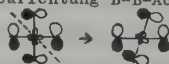


Eine annähernd koplanare Einstellung der beiden Ringe in der Gasphase kann ausgeschlossen werden, in diesem Fall sollte die Entartung der π_{nb} -Orbitale aufgehoben werden. Aus einem einfachen Hückel-LCBO-Ansatz errechnet sich β_{BB}^{π} mit 0.2 eV als sehr klein. Bei der Annahme eines Verdrillungswinkels von $\sim 60^\circ$ auch in der Gasphase ergäbe das über $\beta' = \beta \cdot \cos \omega$ ¹⁵⁸⁾ einen fiktiven Wert $\beta_{BB}^{\pi}(0^\circ)$ von 0.4 eV ($\sim 9 \text{ kcal mol}^{-1}$)!

2.4 Zur Frage des "Geometrie-Effekts"

Bock und Fuß³⁷⁾ haben die PE-Spektren der Reihen Me_2NBX_2 und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BX}$ ($\text{X} = \text{H, Me, F, Cl}$ und Br) untersucht, verglichen und Richtwerte für induktive (I) und konjugative (C) Effekte der Substituenten von Mono- auf Diaminoborane übertragen. Eine damit nicht erklärbare sich verringernde Energiedifferenz zwischen IE_1 und IE_2 in der Reihe $\text{X}=(\text{H} \rightarrow \text{Br})$ schrieben sie einem "Geometrieeffekt" des Substituenten zu. Der wachsende Interferenz-Radius sollte die BN-Bindungen verdrillen und damit diesen Effekt verursachen.

* Verständlich u.a. durch eine Betrachtung der π_b -Orbitale (Blickrichtung B-B-Achse): Eine Fernwirkung der N-Koeffizienten begünstigt $\angle \neq 90^\circ$. Der Effekt dürfte jedoch wegen des relativ großen Abstandes der Orbitale gering sein. Eine EHT-Energieminimierung liefert ein sehr breites Minimum bei 90° .



Durch einen Vergleich der Ionisierungsenergien, insbesondere der $\Delta IE_{1,2}$ -Werte zwischen Bis(amino)boranen und dem in einen Ring eingebauten, für eine Verdrillung kaum anfälligen BN_2 -System der Diazaborolidine, ist die Möglichkeit gegeben, diese These zu überprüfen. Tab. 22 enthält die Ionisierungsenergien der Literatur entnommener oder vermessener Bis(dimethylamino)borane 54a-p und 55a-h, Abb. 45 einen Vergleich von $\Delta IE_{1,2}$ der Bis(amino)-borane mit den Werten der entsprechenden Diazaborolidine.

Tab. 22: Vertikale Ionisierungsenergien $IE_V(\text{eV})$ von $(Me_2N)_2BX$

Nr	X		$IE_V(1)$	$IE_V(2)$	$IE_V(3)$	$IE_V(4)$	$IE_V(5)$	$IE_V(6)$
54a	H	37)	7.76	9.66	11.9(sh)	12.9	13.7	
b	Me	37)	7.63	9.15	11.1	12.0(sh)	12.8	
c	^t Bu		7.57	8.82	10.00	10.69	12.41	
d	SiMe ₃		7.56	9.13	10.21			
e	NMe ₂	37)	7.58	9.20	11.6(sh)	12.1(sh)	12.6	
m	F	37)	8.04	9.53	12.0(sh)	12.2		
n	Cl	37)	8.08	9.42	10.90	11.66		
o	Br	37)	8.13	9.30	10.10	10.90		
p	J	107)	8.11	8.81	9.32	10.21	11.20	
55a	Ph		7.61	8.75	9.15	10.51		
b	CH=CH ₂		7.64 ^{a)}	9.04	9.85	10.83	13.03	
c	C≡CMe		7.45	8.69	9.23	10.09		
d	CN		8.14 ^{b)}	10.14 ^{c)}	11.97	12.45		
h	B(NMe ₂) ₂	206)	7.30	7.60	9.00	9.50		

a) $\bar{\nu}^+ = 1050 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ b) $\bar{\nu}^+ = 950 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ c) $\bar{\nu}^+ = 1400 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$

Beim Vergleich mit den Daten der entsprechenden Diazaborolidine fällt auf, daß fast durchweg die $IE_V(1)$ -Werte größer (Ausnahme: 55c), die $IE_V(2)$ -Werte kleiner sind. Dies ist damit gut erklärbar, daß die im Borolidinring erzwungene Abweichung vom idealen NBN-Winkel von 120° ($\sim 110^\circ$ 188)) im acyclischen System aufgehoben ist*. Dadurch wird die

* Dem auf 110° verengten NBN-Winkel in Diazaborolidinen werden die - verglichen mit den entsprechenden Bisaminoboranen - tieffeldverschobenen $\delta^{11}B$ -Werte, sowie eine erhöhte Acidität der Boratome zugeschrieben (s.a. 2.2.2).

antibindende Wechselwirkung im π_{nb} -Orbital () etwas gemildert -es wird abgesenkt -, die bindende N-N-Beziehung im π_b -Orbital () wird abgeschwächt, das Orbital wird angehoben. Dies äußert sich darin, daß - mit zwei Ausnahmen - ΔIE in Bis(amino)boranen kleiner als in Diazaborolidinen ist (Abb.45). Die Abstufung bleibt aber vor allem

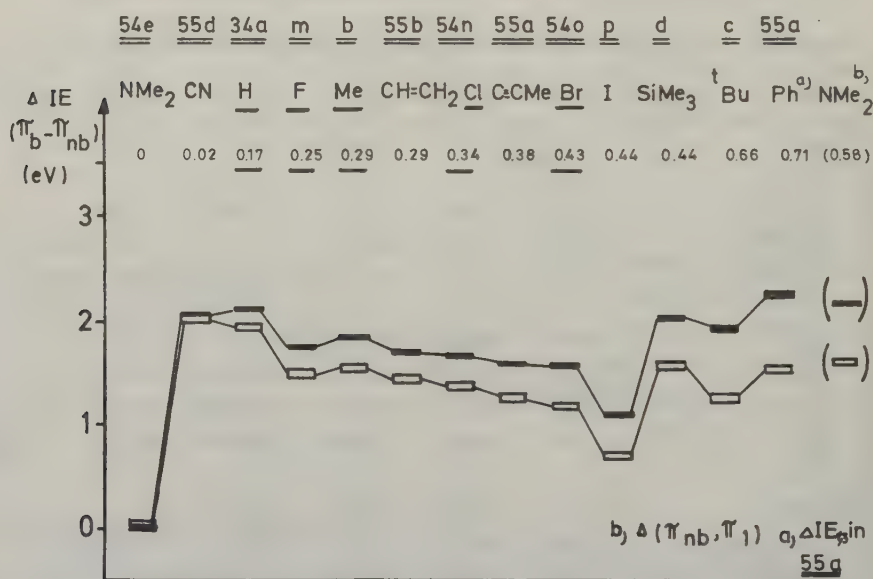


Abb. 45: Vergleich von $(IE_b - IE_{nb})$ einiger Diazaborolidine (■) und Bisaminoborane (□)

innerhalb der von Bock diskutierten Bisaminoborane (unterstrichen) etwa gleich und nimmt erst beim Übergang zu stärker raumerfüllenden Gruppen (Br, J, SiMe₃, ^tBu, Ph) zu.

Dies zeigt, daß die Wirkung des Substituenten auf das BN₂-System in beiden Verbindungsgruppen gleich ist. Da eine gleichartige und gleich leicht zu erzielende Störung der Molekülgeometrie in beiden Verbindungsgruppen auszuschließen ist, muß es für die, dem "Geometrieeffekt" zugeschriebene Aufspaltungsverminderung andere Ursachen geben.

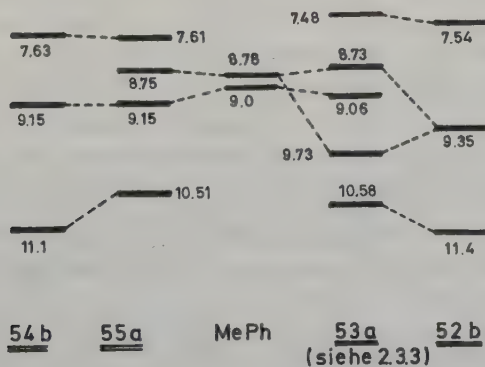
Eine Ursache besteht sicherlich in Fehlern bei der Übertragung von I- und C-Effekten von Mono- auf Bisaminoborane, z.B. Fehlern bei der Abschätzung der unterschiedlichen Wirkung des I-Effektes auf π_{nb} und π_b und eine Gleichbewertung der Größe des konjugativen Effektes in beiden Verbindungstypen.

Die PE-Spektren der Bis(dimethylamino)borane können also nach denselben Gesichtspunkten beurteilt und interpretiert werden, wie die der Diazaborolidine (siehe 2.3).

Lediglich bei den sterisch anspruchsvolleren Substituenten wie Br, I, SiMe₃, ^tBu und Ph scheint das BN₂-System im Bisaminoboran durch eine zusätzliche Verdrillung der BN-Bindungen stärker als im entsprechenden Diazaborolidin auszuweichen (vgl. auch die durch eine Strukturanalyse gesicherte propellerartige Verdrillung in B(NMe₂)₃²¹⁾).

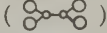
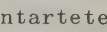
Die NMe₂-Derivate entziehen sich der Betrachtung durch die Entartung der π_{nb} - und π_2 -Orbitale (vgl. auch 2.3.1); eine stärkere Verdrillung im offenkettigen Derivat wird wegen der geringeren π_b -Aufspaltung (1.62 eV, z.Vgl. in 52e 2.2 eV, Abb.45) angenommen.

Die Phenylderivate bilden das Paar mit dem größten $\Delta(\Delta IE)$. Da IE_V(1) und IE_V(3) von 55a identisch sind mit IE_V(1) und IE_V(2) des CH₃-Derivats, wird versuchsweise davon ausgegangen, daß nicht die vierte Bande im Spektrum von 55a wie bei 53a dem π_b -Orbital zuzuordnen ist, sondern daß dieses mit einem der beiden lokalen Phenylorbitale zusammenfällt. Wie man dann leicht aus dem nachfolgenden Schema ersieht, setzt sich das PE-Spektrum von 55a im π -Bandenbereich additiv



aus denen des Methylderivats und des Toluols zusammen. Die Benzolring-Ebene steht senkrecht auf der BN_2 -Ebene, während eine geringe π -Wechselwirkung im Borolidinderivat einen Verdrillungswinkel von wenig kleiner als 90° nahelegt. Dieser Unterschied verkörpert die größte Abweichung zwischen den untersuchten Bis(dimethylamino)boran- und Diazaborolidin-Systemen.

Einen Sonderfall stellt das Paar $(-\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BB}(\text{MeNCH}_2-)_2/(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BB}(\text{NMe}_2)_2$, ($\underline{53h}/\underline{55h}$), dar. $\underline{55h}$ wird in Verbindung mit den Tetrakis(amino)äthylen-Verbindungen $(-\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{C}=\text{C}(\text{MeNCH}_2-)_2$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ diskutiert^{25,206}) und als planar (D_{2h}) angenommen.

Ausgehend von der Diskussion von $\underline{53h}$ (2.3.3) kann auch für $\underline{55h}$ die (sterisch gar nicht mögliche) koplanare Konfiguration ausgeschlossen werden*. Möglicherweise ist die Zuordnung der Schulter im (schlecht aufgelösten) Spektrum von $\underline{55h}$ ²⁰⁶) zum vollbindenden π -MO nicht richtig und die Bande bei 9.0 eV entspricht den bei einem Verdrillungswinkel von 90° (D_{2d}) entarteten Orbitalen τ_1 () und τ_2 () ($\hat{=} 2 \times \text{orbital}$). Die Aufspaltung der (bei $\underline{53h}$ entarteten) ersten Ionisierungsenergie könnte bei einem Verdrillungswinkel von 90° seine Erklärung in " σ - π "-Aufspaltungen finden.

2.5 Ladungs- und Bindungsordnungen von Diazaborolidinen

Die diskutierten verschiedenartigen induktiven und konjugativen Effekte, die ein Substituent am Borolidin-Ring ausübt, sollten sich in unterschiedlichen Bindungs- und Ladungsordnungen dokumentieren. Aus MO-Modellrechnungen sollten Werte zugänglich sein, die als gute Näherung gelten können. q_B^π -Werte lassen sich anhand der ^{11}B -NMR-Daten überprüfen¹⁰⁰). Tabelle 23 enthält die Ergebnisse von CNDO/S-Rechnungen¹⁰⁹). Zugrunde gelegt wurde die durch Elektronenbeugung bestimmte Fünfringgeometrie des Chlorderivats¹⁸⁸) (durch Einplanieren leicht idealisiert), sowie Standardabstände und -winkel für die jeweiligen Substituenten. Die Rechnung ist außerdem auf Elemente bis einschließlich der dritten Hauptgruppe (a) beschränkt.

Die höchsten Beträge der π -Ladungsdichte am Boratom ergeben sich für $\text{X} = \text{NMe}_2$ und OMe , die geringsten für Alkyl-, H- und F-Borolidine.

* Eine Analyse des IR-Spektrums von $\underline{55h}$ durch Becher, Nöth et al. konnte schon 1961 Koplanarität ausschließen und legte einen Verdrillungswinkel von $\sim 30^\circ$ nahe²³⁷).

Für die höchste π -Ladungsdichte (pos. Ladung) an den Stickstoffatomen sorgen die Substituenten Me_3Si - und Me_2P , während die Substituenten $\text{X}=\text{NMe}_2$ und OMe die Stickstoffatome hinsichtlich ihrer π -Donoraufgaben entlasten.

Die π -Bindungsordnungen zeigen, daß von den B-X-Bindungen nur die B-N- und die B-O-Bindungen, in abgeschwächten Maße die B-F, B-S und B-Cl-Bindungen, über deutlichen π -Charakter verfügen. Erwartungsgemäß ist die endocyclische BN- π -Bindungsordnung dort am höchsten, wo die Bindung zum Substituenten praktisch keinen π -Anteil hat ($\text{X}=\text{SiMe}_3, \text{H}, \text{Ph}, \text{PMe}_2$).

Für die Größe der Gesamtladungsdichten am Boratom ergibt sich eine Reihenfolge $\text{X} = \text{F} > \text{NCS} > \text{OCH}_3 > \text{NMe}_2 > \text{Cl} > \text{C}\equiv\text{CMe} > \text{CN} > \text{Ph} \sim \text{Me} > \text{}^t\text{Bu} > \text{SMe} > \text{CH}=\text{CH}_2 > \text{H} > \text{PMe}_2 > \text{SiMe}_3$.

Diese wird damit hauptsächlich von der Elektronegativität des Substituenten bestimmt.

Tab. 23: Ladungsdichten und Bindungsordnungen²⁰⁷⁾ aus CNDO/S-Rechnungen¹⁰⁹⁾ an einigen 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinen (geordnet nach fallenden q_B^{π} -Werten)

X	$\delta^{11}\text{B}$	q_B^{π}	q_N^{π}	p_{BX}^{π}	p_{BN}^{π}	$q_N^{\sigma\pi}$	$q_N^{\sigma\pi}$	$p_{\text{BX}}^{\sigma\pi}$	$p_{\text{BN}}^{\sigma\pi}$
NMe_2	26.5	-0.426	0.213	0.229	0.211	0.399	-0.285	1.124	1.12
OMe	24.1	-0.418	0.206	0.239	0.198	0.425	-0.301	1.161	1.11
$\text{NCS}^{\text{a})}$	19.8	-0.407	0.230	0.112	0.238	0.447	-0.287	0.942	1.15
$\text{CH}=\text{CH}_2$	29.9	-0.397	0.247	0.054	0.263	0.324	-0.257	1.010	1.18
SMe	31.2	-0.397	0.241	0.097	0.257	0.329	-0.255	1.079	1.16
CN	20.8	-0.394	0.253	0.032	0.277	0.366	-0.253	0.959	1.20
Cl	26.7	-0.389	0.238	0.089	0.254	0.394	-0.265	1.044	1.17
$\text{C}\equiv\text{CMe}$	24.9	-0.388	0.241	0.057	0.257	0.376	-0.261	1.000	1.17
$\text{SiMe}_3^{\text{b})}$	32.9	-0.387	0.264	0.007	0.290	0.138	-0.232	0.994	1.20
$\text{PMe}_2^{\text{b})}$	33.0	-0.384	0.252	0.018	0.275	0.217	-0.244	1.018	1.19
$\text{Ph}^{\text{c})}$	32.2	-0.380	0.188	0.022	0.276	0.338	-0.245	0.983	1.18
Me	32.4	-0.371	0.238	0.030	0.260	0.337	-0.266	0.998	1.18
^tBu	32.6	-0.371	0.235	0.028	0.252	0.331	-0.269	0.984	1.17
H	28.3	-0.363	0.251	0.000	0.282	0.312	-0.251	0.966	1.20
F	23.4	-0.353	0.216	0.101	0.228	0.642	-0.305	0.896	1.14

a) $\angle \text{BN}=\text{C} \ 120^\circ$

b) Pyramidale Me_2P -Gruppe

c) orthogonale Ringe

Koplanarität in allen anderen Fällen

Eine Korrelation¹⁰⁰⁾ zwischen q_B^{π} und $\delta^{11}\text{B}$ -Werten der berechneten Diazaborolidine aufzustellen, erscheint in Anbetracht der geringen Zahl an Meßwerten und des engen Bereichs, in den diese fallen, nicht sinnvoll. Wenn dies trotzdem gemacht wird, dann um besonders stark abweichende Punkte erkennen zu können. Abb. 46 enthält die Meßpunkte mit der von Kroner, Nöth et al.¹⁰⁰⁾ bestimmten Regressionsgeraden.

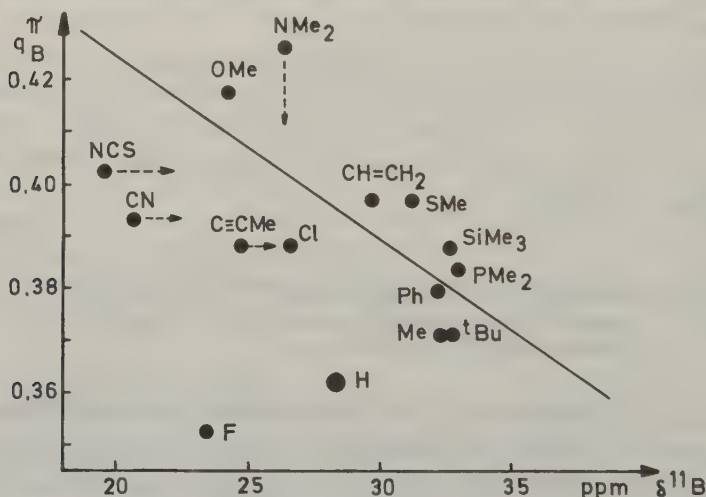


Abb. 46: $q_B^{\pi}/\delta^{11}\text{B}$ -Korrelation einiger Diazaborolidine

Es zeigt sich für $\text{X}=\text{NMe}_2$ ein zu hoher q_B^{π} -Wert, bedingt durch die rechnerische Annahme einer koplanaren Einstellung. Weiter fallen die durch magnetische Anisotropie anomal hochfeldverschobenen $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für die Cyano-, die Isothiocyanato- und die Propinylverbindung auf. Am stärksten jedoch weichen das Fluor- und das Wasserstoffderivat ab. Ein möglicher Grund hierfür ist eine ungünstige Parametrisierung¹⁰⁹⁾. Dem ^{11}B -NMR-Wert entsprechend, sollte der Fluorsubstituent den starken π -Donoren OMe und NMe_2 zugeordnet werden.

3 Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen an Bor-Stickstoff-Systemen

3.1 Vorbemerkungen

Die Röntgenstrukturanalyse ermittelt direkt und präzise die genaue dreidimensionale Gestalt eines Moleküls und ist in dieser Hinsicht allen chemischen und spektroskopischen Methoden überlegen. Es lassen sich exakt Atomabstände, Winkel und andere geometrischen Daten im Molekül und in der Elementarzelle ablesen. Manchmal enthüllt erst die Röntgenstrukturanalyse die wahre Konstitution einer Verbindung. Sie ist allerdings beschränkt auf den festen Zustand.

Genaue Strukturdaten sind für den Chemiker von Interesse, um Beziehungen zwischen Struktur und elektronischen und damit chemischen Eigenschaften aufzuzeigen, insbesondere aber auch, um präzise Eingabedaten für quantenchemische Rechenverfahren zu erhalten.

Die röntgenographischen Meßmethoden sind heute so automatisiert und die Computer-Programme so ausgefeilt und schnell, daß der Aufwand für die Lösung einer Röntgenstrukturanalyse erheblich gesunken ist. Durch die moderne Computergeneration war es zudem möglich geworden, über "Direkt-Methoden" auch Strukturen von solchen Verbindungen rasch zu bestimmen, die ausschließlich aus Atomen der 2. Gruppe des Periodensystems bestehen (hierunter fallen fast alle Aminoborane und übrigens auch der überwiegende Teil aller organischen Verbindungen). Die Entwicklung von Routineverfahren zur Kristallzüchtung und -vermessung bei tiefen Temperaturen (bis -160°C)^{209,210} eröffnet auch für Verbindungen, die bei RT flüssig, gasförmig oder zersetzlich sind, die Möglichkeit einer Röntgenstrukturbestimmung.

Alle diese Gründe haben dazu geführt, daß auch in der Molekülchemie die Röntgenstrukturanalyse "Routinemethode" geworden ist und in einem Großteil der Publikationen die Grundlage jeder Diskussion bildet. Deshalb wird in dieser Arbeit auf die Darstellung der Grundlagen der Methode und Beschreibung der technischen Details²¹¹) ebenso verzichtet, wie auf eine Zusammenfassung bis-

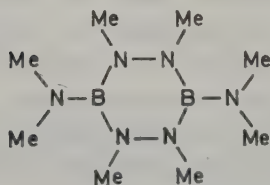
heriger Arbeiten über Aminoboranstrukturen.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen an einigen B-N-Systemen berichtet. Diese dienen der Entscheidung eines Isomerenproblems, der Überprüfung von Konformationsvoraussagen und der Ermittlung einer unbekannten Struktur bei B-N-Heterozyklen.

3.2 3,6-Bis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin, 56²¹²⁾

3.2.1 Problematic

PE-spektroskopische Untersuchungen an Tetrazadiborinen¹⁸⁹⁾ zeigen im Verein mit MO-Rechnungen, daß das 8π -Elektronensystem dieser Verbindungsklasse einer D_2 -Twist-Konfiguration den Vorzug gibt gegenüber einer planaren oder den noch energiereicheren Sessel- und Wannenformen*. Ein direkter Strukturbe-
weis ist aber nur durch eine Röntgenstrukturanalyse zu erbringen. Daher wurde das 3,6-Bis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetramethyl-derivat 56 auf diese Weise untersucht. 56 zeigt im Gegensatz zu H- und Halogenderivaten in Lösung keine Dimerisierungstendenz; es war daher zu erwarten, daß es auch in der festen Phase monomer bleibt.



56

$C_8H_{24}B_2N_6$ (225.9)

3.2.2 Kristallstruktur

56 kristallisiert aus der Gasphase in Prismen von monoklinem Habitus. Präzessionsaufnahmen bestätigten das monokline System und lieferten ungefähre Werte für die Zelldimensionen.

* Die Wannenform findet sich hingegen als Strukturelement im dimeren $[^tBuB(NHNH)_2B^tBu]_2$ ²¹³⁾.

Von einem Kristall der geschätzten Abmessungen 0.2x0.2x0.2 mm wurde bei -160°C auf einem PICKER-Vierkreis-Diffraktometer durch Bestimmung symmetriebezogener Reflexe die Orientierung festgelegt. Die Zellparameter ergaben sich zu

$$a = 14.09(2) \text{ \AA}, b = 8.60(1) \text{ \AA}, c = 11.34(1) \text{ \AA}; \beta = 101.65(5)^\circ \\ V = 1345.8(19) \text{ \AA}^3$$

Aus systematischen Auslöschungen für hkl:k+l≠2n und hol:h≠2n folgte A-Zentrierung und eine Gleitspiegelebene a. Die berechnete Dichte ergab sich für z=4 zu 1.11 g cm⁻³. Es wurden 2436 Reflexe vermessen bis 2θ ≤ 40° mit monochromatisierter MoK_α-Strahlung (λ=0.71069 Å) in θ-2θ-scan-Technik. Nach Datenreduktion^{214a)} verblieben 1109 unabhängige Reflexe. Auf Absorptionskorrektur wurde verzichtet wegen des kleinen Absorptionskoeffizienten (μ = 0.763 cm⁻¹). Der Wilson-Test entschied zwischen A2/a und Aa zugunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe A2/a. Eine Umindizierung, die zur gebräuchlicheren Raumgruppe C2/c führt, wurde nicht vorgenommen.

Die Struktur wurde mit dem Direktmethodenprogramm MULTAN^{214b)} gelöst. Eine der Lösungen führte zu zwei Abbildungen der endgültigen Lösung, durch entgegengesetzte Translationen gegenüber der wahren Position verschoben. Diese konnte durch Koordinatenmittelung erhalten werden und führte bei der "Full Matrix Least Squares"-Verfeinerung ("FMLS")^{214c)} rasch zu R(F)=0.11. Über Differenz-Fourier-Methoden ließen sich die Lagen aller Wasserstoffatome bestimmen. Weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für B-, N- und C-Atome und isotropen für die Wasserstoffatome führte unter Benutzung aller Reflexe mit I > 0 zu R(F)=0.059 und Rw(F)=0.053*. Die letzte Differenz-Fourier-Synthese war konturenlos mit einem Elektronendichtemaximum von 0.3e/Å³. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 24 bis 26 im Anhang Seite A1. Zusätzliche Daten einschließlich der F_o-F_c-Listen sind als Molecular Structure Center Report No. 7511 der Chemistry Library, Indiana University, Bloomington Indiana, 47401 USA, abzurufen, oder am Institut für Anorganische Chemie, Universität München erhältlich.

* $R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$
 $R_w(F) = \left\{ \frac{\sum w \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum w \|F_o\|^2} \right\}^{1/2}$ mit $w = 1/\sigma(F_o)^2$
 minimierte Funktion: $w \|F_o\| - \|F_c\|$

3.2.3 Molekülstruktur

Das 56-Molekül besitzt C_2 -Symmetrie - der Sechsring für sich D_2 -Symmetrie - das Zentrum des Moleküls liegt auf der zweizähligen Achse der Raumgruppe $A2/a$ parallel zur b -Achse. Abb. 47 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle.

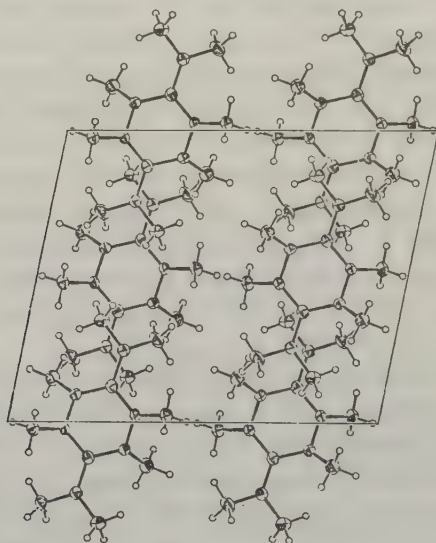


Abb. 47: ORTEP-Plot^{214d)} der Elementarzellenpackung

Aus dem ORTEP-Plot in Abb. 48 erkennt man die durch die Symmetrieeoperation korrelierten Atome $N(1) - N(1')$ etc.

Der Ring ist nicht planar. Die beiden Ebenen, die durch $B-N(1)-N(2')$ und $B'-N(1')-N(2)$ definiert sind, schließen einen Winkel von 31.7° ein.

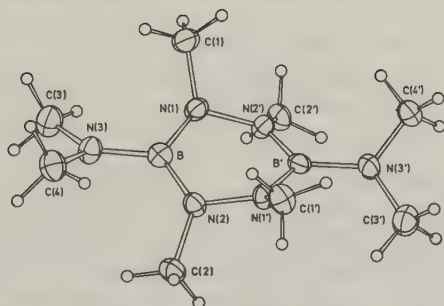
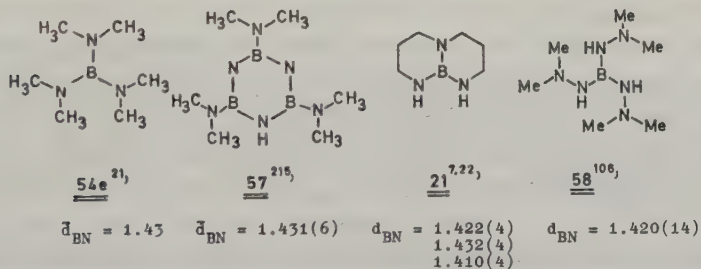


Abb. 48: ORTEP-Plot der Struktur 56

Die drei BN-Abstände sind praktisch gleich lang. In dieser Hinsicht gleicht 56 den BN_3 -Systemen 54e, 57, 21 und 58.



Die Boratome sind planar von drei Stickstoffatomen umgeben; die Abweichungen vom 120° -Winkel für die beiden exozyklischen NBN-Winkel sind mit 0.5 und 2.0° nicht groß. Entsprechend der Twist-Konformation des Ringes sind die endozyklischen Winkel kleiner als 120° . Die Winkelsummen an den Stickstoffatomen betragen 358 bzw. 355° . Es wird also keine vollkommene sp^2 -Hybridisierung erreicht, im Gegensatz zum Stickstoffatom N(3), an dem die Winkelsumme 360° ist.

Der N-N-Abstand ist im Vergleich zu N,N' Dimethylhydrazin

($1.45\text{\AA}$)²¹⁶) mit $1.43\text{\AA}$ kürzer, ebenso die NC-Abstände ($\Delta=0.02\text{\AA}$). Dies ist sicherlich auf die geänderte Geometrie (Hybridisierung) zurückzuführen, weniger auf die unterschiedliche Meßtemperatur.

Der in 56 zu 72.1° bestimmte Diederwinkel C(1) N(1) N(2') C(2') ist kleiner als im freien Dimethylhydrazin. PE-Spektren legen dort einen Winkel von 103° nahe¹⁰⁴).

Die exozyklischen Dimethylaminogruppen sind ähnlich wie in Tris-(dimethylamino)boran 54e (32.8°) um 34.3° gegen die N(1)-B-N(2)-Ebene verdreht und nahezu parallel zur N(2')-B'-N(1')-Ebene.

Die Geometrie um jede BN_3 -Einheit in 56 ist analog der im Trisaminoboran 54e. In der Tat kann man sich das Molekül 56 aufgebaut denken aus zwei Tris(dimethylamino)boraneinheiten, wobei an die Stelle von vier Methylgruppen zwei N-N-Bindungen treten. Die Molekülstruktur wird bestimmt einerseits von der BN- π -Überlappung, die bei planarer Anordnung ein Maximum hätte, andererseits von der Van-der-Waals-Abstoßung der Methylgruppen sowie der abstoßenden n-n-Wechselwirkung in den Hydrazinogruppierungen.

Damit bestätigt die Röntgenstrukturanalyse die PE-spektroskopisch geforderte Nichtplanarität des Ringes. Trotz der nach EHT-Rechnung mit 7 kcal/Mol nur geringen Energiedifferenz zur planaren Form genügen die Gitterkräfte nicht zur Einebnung des B_2N_4 -Ringes. Zudem stimmt die nach dem EHT-Verfahren optimierte Ring-Geometrie mit der im Kristall gefundenen erstaunlich gut überein.

($\angle \text{N}(3)\text{-B-N}(1)\text{-N}(2)$ ber./gef. $21.8^\circ/15.1^\circ$, $\angle \text{B-N}(1)\text{-N}(2')\text{B}'$: $44.8^\circ/33.7^\circ$)

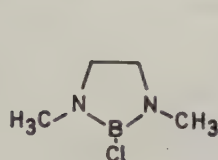
Die Ergebnisse belegen eine gute Übereinstimmung zwischen Resultaten MO-theoretischer Verfahren und denen des Experiments und zeigen die Nützlichkeit solcher Korrelationen.

3.3 B₂B'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl), 53h²¹⁷)

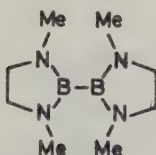
3.3.1 Vorbemerkungen

In die PE-spektroskopischen Untersuchungen der Diazaborolidine (siehe 2.3) sollte auch eine Verbindung miteinbezogen werden, in der zwei Diazaborolidineinheiten über eine B-B-Bindung untereinander verbunden sind. Nach Literaturdaten war es nicht klar,

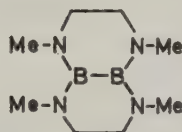
ob dem bei der Dehalogenierung des entsprechenden Chlor-Diazaborolidins $\underline{\underline{52n}}$ zu erwartenden Produkt die Struktur $\underline{\underline{53h}}$ oder $\underline{\underline{53h'}}$ zukommt. Obgleich der Syntheseweg die Struktur $\underline{\underline{53h}}$ erwarten läßt^{218,219)}, legten massenspektrometrische Untersuchungen an einer Reihe von Diborverbindungen²²⁰⁾ Struktur $\underline{\underline{53h'}}$ nahe, wobei aber die Argumentation wegen der geringen Auftrittswahrscheinlichkeit zyklischer Boreniumionen¹³⁹⁾ in Zweifel gezogen wird. Obwohl die PE-Spektren $\underline{\underline{53h}}$ (siehe 2.3.3., S.131) favorisieren, sollte eine Röntgenstrukturanalyse den endgültigen Beweis liefern. Sie war darüberhinaus von Interesse für einen Vergleich mit den durch Elektronenbeugung bestimmten Parametern der Verbindung $\underline{\underline{52n}}$ ¹⁸⁸⁾.



52n



53h



53h'

3.3.2 Kristallstruktur

Die Verbindung $B_2N_4C_8H_{20}$ (Molmasse 193.89) sublimiert leicht im Vakuum unter Bildung stark lichtbrechender monokliner Prismen. Präzessionsaufnahmen bestätigten das monokline System und führten aufgrund der systematischen Auslöschungen $hkl:h+k \neq 2n$ und $hol:l \neq 2n$ letztlich zur Raumgruppe $C2/c$.

Zur Datensammlung (Details siehe 3.2.2) wurde ein Kristall der ungefähren Größe $0.4 \times 0.4 \times 0.5$ mm verwendet. Die Parameter der Elementarzelle ergaben sich zu $a = 31.901(10) \text{ \AA}$, $b = 8.637(4) \text{ \AA}$, $c = 19.203(9) \text{ \AA}$, $\beta = 115.02^\circ$, $V = 4794.52 \text{ \AA}^3$.

Die berechnete Dichte von 1.075 g cm^{-3} legte eine Besetzungszahl $Z=16$ nahe.

Von 5900 gesammelten Reflexen (Meßtechnik siehe 3.3.2) blieben nach der Datenreduktion^{214a)} 1963 unabhängige Reflexe mit $I > 0$. Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig ($\mu = 0.613 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde durch Kombination eines Direktmethoden-Programms für zentrosymmetrische Raumgruppen (LSAM) und Fourier-Techniken gelöst. Es ergaben sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Damit wurden außer den

"schweren" Atomen auch 11 Wasserstoffatome lokalisiert, die übrigen durch Symmetrie-Operationen erzeugt. FMLS-Verfeinerung mit 1786 Reflexen^{214c)} ($I > 16(I)$), anisotropen Temperaturfaktoren für B-, N- und C-Atome, sowie isotropen für H-Atome führte schließlich zur Konvergenz bei $R(F)=0.09$ und $R_w(F)=0.0542$ (Definitionen siehe 3.2.2). Im letzten Zyklus waren die größten Δ/σ -Werte 0.011 für B, N und C-Parameter bzw. 0.104 für H-Atome.

Vollständige Listen der Atomparameter, Bindungslängen, Bindungswinkel, Diederwinkel und besten Ebenen sind in den Tabellen 27-31 im Anhang enthalten. Zusätzliche Informationen einschließlich $F_o - F_c$ -Tabellen sind als Molecular Structure Center Report No.7601 bei der in 3.2.2 angegebenen Adresse zu erhalten.

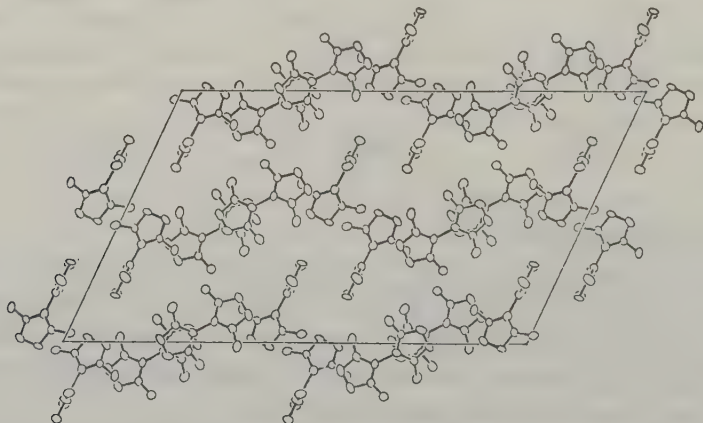
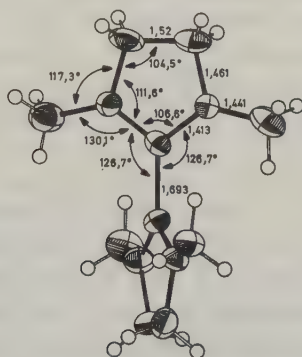


Abb. 49: ORTEP-Plot^{214d)}-Packungsmodell. Schnittparallel zur ac-Ebene

Abb. 49 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung 5,5'biphenyl-2,2'dicarboxylic acid, die deutlich die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle AB und CD erkennen läßt. Die Packung im Gitter wird bestimmt durch die Van-der-Waals-Kontakte der Methylgruppen. Hervorstehend sind die parallel zueinander orientierten Fünfringe.

3.3.3 Molekülstruktur und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse entscheidet klar, daß sich die untersuchte Verbindung 53h aus zwei über eine B-B-Bindung verknüpften Diazaborolidinringen aufbaut. Damit ist das Isomerenproblem eindeutig gelöst. Die besten Ebenen der beiden Fünfringe sind im Molekül vom Typ AB 61.7° , in dem von Typ CD 56.8° d.h. im Mittel um 59.2° gegeneinander verdreht (siehe Abb.50).



$$* \text{N}_1\text{B}_1\text{B}_2\text{N}_4 = 59,2^\circ$$

Abb. 50: ORTEP-Plot von 53h mit gemittelten Bindungslängen und -winkeln

Die besten Ebenen durch die Fünfringe zeigen nur geringfügige Abweichungen der B, N und C-Atome, am stärksten noch in Ring A, am geringsten in Ring D. Eine Betrachtung der NCCN- und der CNCC-Diederwinkel zeigt größere Unterschiede in den einzelnen Ringen auf und zwar von nahezu 0° bis 4.4° . Da auch die übrigen vergleichbaren Diederwinkel in den Ringen A-D starken Schwankungen unterliegen, aber nur in Ring A Werte bis zu 15° annehmen, sollte man den Abweichungen von der Planarität und D_2 -Symmetrie keine allzu große Bedeutung beimessen.

Die beiden $\underline{53h}$ -Moleküle AB und CD unterscheiden sich, was BN-, NC- und CC-Bindungslängen sowie Bindungswinkel angeht, nicht signifikant. Ihre Mittelwerte enthält Abb. 50. Die BB-Bindung ist mit $1.69\text{\AA}$ etwas länger als in B_2F_4 mit $1.67(4)^{221}$, eindeutig kürzer aber als in B_2Cl_4 mit $1.75(4)^{222}$.

Die mittlere BN-Bindungslänge $1.413(12)\text{\AA}$ stimmt gut mit den in anderen Diaminoboranen bestimmten (1.413 - 1.417)^{188,223,224} überein. Die exocyclischen CN-Abstände sind gegenüber den endocyclischen etwas verkürzt, während ihnen in $\underline{52n}$ mit 1.455 derselbe Betrag zukommt.

Die Boratome weisen Winkelsummen von 360° auf, wobei der endocyclische NBN-Winkel auf 106.6° verengt ist. In $\underline{52n}$ beträgt er 110.8° . Er erfährt damit die größte Kontraktion (13.4° zu 120°) im Vergleich mit den Winkeln an Stickstoff (8.4° zu 120°) und Kohlenstoff (5.5° zu 109.5°). Aufgrund der Winkelsummen an den Stickstoffatomen von 356.8 bis 360° dürfen neben den Boratomen auch die Stickstoffatome als weitgehend sp^2 -hybridisiert angesehen werden. Bindungslängen und Bindungswinkel in $\underline{52n}$ und $\underline{53h}$ unterscheiden sich somit trotz des unterschiedlichen Aggregatzustandes, in denen sie untersucht wurden, nur graduell. Ob die Verdrillung der beiden Borolidinringe gegeneinander im Gaszustand einen ähnlichen Wert annimmt wie im Kristall, kann ohne Strukturbestimmung nicht gesagt werden*. PE-Spektren lassen auf zwei "isolierte" BN_2 -Einheiten schließen. Eine koplanare Einstellung erlauben die Van-der-Waals-Kontakte der Methylgruppen ohnehin nicht, eine B-B- π -Wechselwirkung, die in der koplanaren Form maximal wäre, wird schon aufgrund der kleinen Orbitalkoeffizienten als gering erachtet²²⁵).

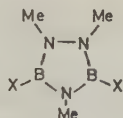
- 3.4 Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin, $\underline{59}$
Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin, $\underline{60}$ und
Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin, $\underline{61}$

3.4.1 Problematik

Nachdem sich nun für ein weiteres 8π -System $\underline{56}$ die Voraussage eines nichtplanaren Sechsringes bestätigt hat, war es interessant zu prüfen, ob sich gemäß der Hückel-Regel für 6π -BN-Heterozyklen ein planares Ringgerüst bestätigen würde.

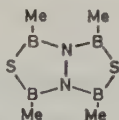
*Dibortetrahalogenide besitzen D_{2d} -Symmetrie im Gaszustand²²⁶), aber D_{2h} -Symmetrie in der festen Phase.

NMR-spektroskopische Untersuchungen an Triazadiborolidinen

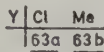
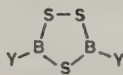


lassen sich am besten mit einer nichtplanaren, N-N-verdrillten Struktur erklären¹⁹¹⁾, während PE-Spektren und EHT-Rechnungen eher einen ebenen Ring favorisieren¹⁹¹⁾.

Eine Röntgenstrukturanalyse an 62, dessen Moleküle aus zwei annellierten 6π-Fünfringen bestehen, beweist eine Verdrillung um die NN-Bindung von 18°²²⁷⁾.



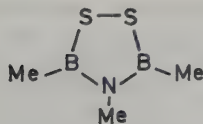
62



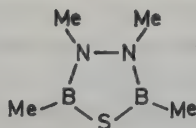
64

Dagegen weisen die Befunde von Elektronenbeugungsexperimenten für 63a und b eindeutig ein planares B₂S₃-Gerüst nach^{228,229)}, und für 64 wird ebenfalls ein planarer Ring ermittelt²³¹⁾.

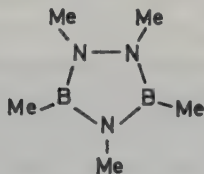
Eine vergleichende Röntgenstrukturuntersuchung an 59-61 sollte zeigen, ob und wie sich charakteristische Strukturmerkmale beim schrittweisen Übergang vom Me₂B₂S₃- zum Me₂B₂(NMe)₃-Fünfring ändern.



59



60



61

3.4.2 Kristall- und Molekülstruktur von Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin, 59

Von 59 ($C_3H_9B_2NS_2$, 144.8) wurden ca. 0.4 mm in ein "Mark-Röhrchen", $\varnothing$ 0.3 mm, kondensiert, das Röhrchen noch unter Vakuum abgeschmolzen und auf den Goniometerkopf eines PICKER-Diffraktometers montiert. In einem N_2 -Kaltstrom mit regelbarer Temperatur²⁰⁹⁾ wurde die dort polykristallin erstarrte Probe solange alternierend partiell aufgeschmolzen und der langsamen Kristallisation überlassen, bis mikroskopisch ein einziger klarer Einkristall zu erkennen war²⁰⁹⁾. An diesem Kristall wurden im Röntgenstrahl von Hand symmetrieäquivalente Reflexe gesucht (gleiche Intensitäten, gleiche 0-Winkel), an einem Vierkreis-Modell die zugehörigen Flächennormalen gesteckt und so die Kristallachsen versuchsweise bestimmt. Mit dieser Information wurden Achsreflexe gesucht und die Elementarzellen-Parameter näherungsweise bestimmt. Als Verfeinerung durch automatische Reflex-Zentrierung ergaben sie sich zu

$$a = 14.33908 \text{ \AA}, b = 7.53560 \text{ \AA}, c = 7.18495 \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ, \\ V = 776.36 \text{ \AA}^3, \rho_{\text{ber}} = 1.239 \text{ g cm}^{-3} \text{ für } Z = 4.$$

Das Ansteuern von Schlüsselreflexen ergab aufgrund dabei beobachteter Extinktionen $hkl:h+k \neq 2n$, $h0l:l \neq 2n$ Raumgruppe $Cmcm$ mit hoher Wahrscheinlichkeit (Die Wilson-Plot-Statistik in einem späteren Stadium spricht für Zentrosymmetrie).

Durch zwischenzeitlichen Ausfall der Kühlung mußten die Daten (Meßtechnik siehe Abschnitt 3.3.2) von zwei verschiedenen Kristallen gesammelt werden. Von 1540 gesammelten Reflexen verblieben nach Datenreduktion^{214a)} 508 unabhängige Reflexe mit $I > 0$. Die Intensitäten des zweiten Kristalls gingen dabei mit einem ermittelten Faktor ein. Absorptionskorrektur war nicht notwendig ($\mu = 0.563 \text{ cm}^{-1}$).

Eine "Sharpened Patterson"-Synthese zeigte, daß der Fünfring parallel zur xy-Ebene ausgerichtet ist, ein "Harker-Peak" bei uvw (0.0 0.40 0.5) und ein zweiter bei uvw (0.14 0.0 0.0) (siehe Abb.51). liefern für das S-Atom der asymmetrischen Einheit die Koordinaten $S(0.07, 0.30, 0.25)$.

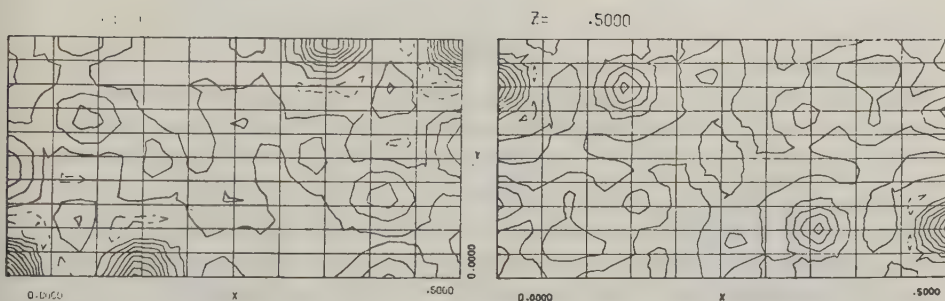


Abb. 51: "Patterson"-Plots der Ebenen $(x,y,0.0)$ und $(x,y,0.5)$ von 59

Eine "LSAM"-Direktmethodenlösung (siehe 3.3.2) bestand aus einem Spiegelbild der späteren Lösung und verfeinerte nicht. Durch Differenz-Fourier-Synthese mit den S-Atomparametern als Eingabe wurde eine Lösung erhalten, die mit isotropen Temperaturparametern zu $R(F) = 0.095$, $R_w(F) = 0.1110$, nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren zu $R(F) = 0.077$, $R_w(F) = 0.076$ verfeinerte. (Definitionen siehe Fußnote in 3.3.2) Aus einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese ließen sich Wasserstoffatome nicht entnehmen. Abb. 52 zeigt die ungewöhnliche Packung in der Elementarzelle, Tab. 32 im Anhang enthält Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome der asymmetrischen Einheit.

Das Molekül 59 liegt demnach mit der NC-Bindung auf der Spur zweier aufeinander senkrechter Spiegelebenen der Raumgruppe $Cmcm$, wobei der Fünfring in eine der Ebenen zu liegen kommt. Das Molekül ist allein durch die Tatsache, daß es in der Raumgruppe $Cmcm$ kristallisiert, hochsymmetrisch.

Versuchsweise wurden Verfeinerungen unter Verwendung der Raumgruppen Cmc_2 und $C2cm$ gerechnet, also die Spiegelebene in der Ringebene bzw. senkrecht dazu entfernt, und die Atompositionen leicht verändert. Im zweiten Fall sank der R-Wert nicht unter 0.012, die Temperaturfaktoren "blähten auf". Mit der Raumgruppe Cmc_2 konnte - nach Ausschaltung dreier intensiver Reflexe - der R-Wert auf 0.045 gedrückt werden. Ein Test nach Hamilton²³²⁾ sprach der Erniedrigung im Vergleich zu $Cmcm$ Signifikanz zu, die resultierende Molekülstruktur enthielt aber stark abgeknickte Fünfringe mit einer Winkelsumme am Boratom von $\ll 360^\circ$. Die Lösung wurde deshalb verworfen. Es ist jedoch angebracht, nicht zuletzt wegen der Tatsache, daß die gesammelten Daten von zwei verschiedenen Kristallen stammen, eine Strukturuntersuchung von 59 zu wiederholen.

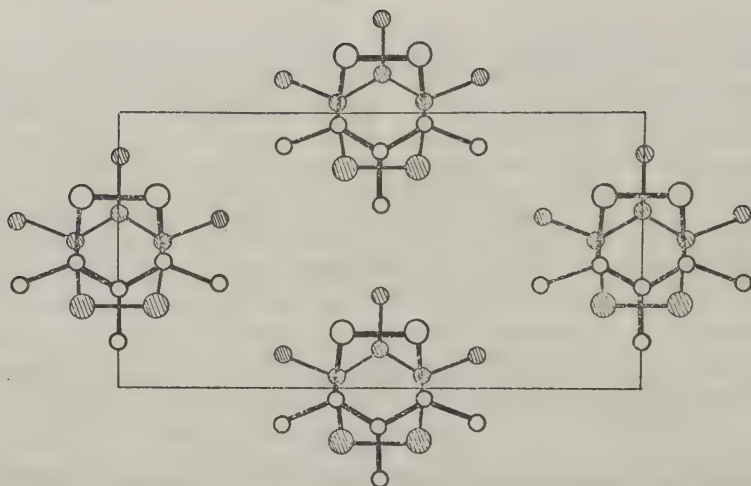


Abb. 52: Projektion der Elementarzelle von 59 auf die ab-Ebene (Rahmen bei $z=0.5c$, schraffierte Moleküle bei $z=0.25c$, nichtschraffierte bei $z=0.75c$), ORTEP-Plot

Abb. 53 zeigt die Molekülstruktur von 59 mit den in der Raumgruppe $Cmcm$ ermittelten Winkeln und Atomabstände. Sie werden gemeinsam mit denen von 60 in Abschnitt 3.4.5 diskutiert.

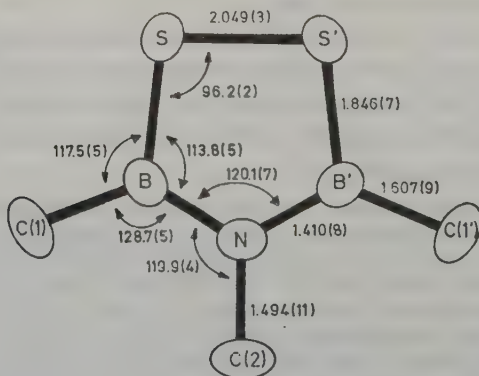


Abb. 53: ORTEP-Plot^{214d} von 59

3.4.3 Kristall- und Molekülstruktur von Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin, 60

Von 60 ($C_4H_{12}B_2N_2S$, Molmasse: 142,6 FP: +13°C) wurde eine ~15 mm hohe Säule in ein Mark-Röhrchen, $\varnothing$ 0.3 mm, kondensiert, das Röhrchen unter Vak. abgeschmolzen und in einem genau passenden Glasröhrchen als Sockel genau senkrecht auf einen Goniometerkopf montiert. Sodann wurde die Probe in den kalten Stickstoffstrom (0°C) eines SYNTEX P2₁-Vierkreisdiffraktometers mit Tieftemperatureinrichtung gebracht und der Goniometerkopf G mit dem Gewindegewinde B (Abb.54) versehen. Dieser wurde von dem aus zwei Hälften bestehenden und mit passendem Innengewinde versehenen Block D umgeben und die aufklappbare und heizbare Trennblende E so aufgesetzt, daß das Markröhrchen R durch die zentrale Bohrung von 0.4 mm ragt. Die Blende wurde auf ~40°C geheizt und durch Drehen des ϕ -Kreises der Block D soweit hochgeschraubt, daß der polykristalline Inhalt des Markröhrchens bis auf einzelne Kriställchen vollständig aufschmolz. Durch ein entgegengesetztes gleichmäßig langsames Drehen des ϕ -Kreises ("slow") wanderte die Zone des Temperaturgradienten langsam von der Röhrchenspitze weg (~1mm/Std.), so daß ein stäbchenförmiger Einkristall wachsen konnte.

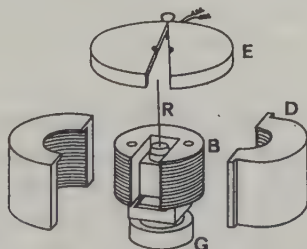


Abb. 54: Vorrichtung zur Züchtung von Einkristallen bei tiefen Temperaturen²¹⁰⁾

Nach Abkühlen auf -30°C wurde mit Hilfe von Rotationsaufnahmen erstens ein einwandfreier Bereich der Säule ausgesucht und zweitens über das "auto-indexing" Programm die Orientierung des Kristalls und die Elementarzellen-Parameter bestimmt und anschließend verfeinert.

Sie ergaben sich zu $a = 10.96690 \text{ \AA}$, $b = 11.11991 \text{ \AA}$, $c = 7.12148 \text{ \AA}$,
 $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 102.0307^\circ$, $V = 849.39 \text{ \AA}^3$

Ein kurzer Datensammlungs-Probelauf lieferte systematisch abwesende Reflexe für $h0l:h+l \neq 2n$ und $0k0:k \neq 2n$, die letztlich zur Raumgruppe $P2_1/n$ führten. $\rho_{\text{ber}} = 1.12 \text{ g cm}^{-3}$ für $z = 4$.

Die Datensammlung erfolgte nach der w-scan Technik (w-scans zwischen 1.0 und $29.3^\circ/\text{min}$; $t(\text{Reflex})/t(\text{Untergrund})=1.0$) mit $2\theta_{\text{max}}=55^\circ$ bei monochromatisierter $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung. Die Auswertung wurde am SYNTEX-XTL-Rechner mit den zugehörigen XTL-Programmen durchgeführt. Wegen des stäbchenförmigen, nicht mehr vollständig vom Röntgenstrahl gebadeten Kristalls wurde bei drei intensiven Reflexen ein Zählrohr-Überlauf verursacht ($10\text{-}1,121, 221$), aus technischen Gründen brach die Messung bei $n=5$ ab, die drei Reflexe konnten nicht nachgemessen werden und wurden geschätzt. Von 995 vermessenen Reflexen verblieben nach Datenreduktion 923, 792 mit $I > 1.96 \sigma(I)$. Der Wilson-Plot spricht eindeutig für Zentrosymmetrie. Die Lösung der Struktur erfolgt mit einer Kombination aus MULTAN und Differenz-Fourier-Technik. Isotrope FMLS-Verfeinerung (siehe 3.2.2) führte zu $R=0.144$, die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren zu $R=0.098$. In einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten 4 Wasserstoffatome lokalisiert werden, die anderen wurden durch ein Rechenprogramm erzeugt. Der $R(F)$ -Wert (Definition siehe Fußnote in 3.2.2) fiel daraufhin auf 0.078 .

Tabelle 33 im Anhang enthält die Zellkoordinaten und Temperaturfaktoren der Atome von 60. Abb. 55 zeigt einen ORTEP-Plot des

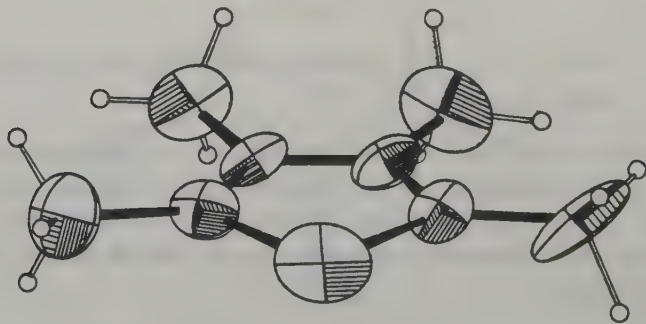


Abb. 55: ORTEP-Plot^{214d)} von 60

3.4.4 Kristallstruktur von Pentamethyl-1,2,4,3,5-triaza- diborolidin, 61

Wie in 3.4.3 beschrieben, wurde von 61 ($C_5H_{15}B_2N_3$, Molmasse 138.6, FP.: +1°C) ein Einkristallstäbchen gezogen (Stickstoffstrom-Temperatur -6°C). Nach Kühlen auf -140°C zersprang der Kristall, deshalb wurde ein zweiter nurmehr auf -30°C abgekühlt. Rotationsaufnahmen erlaubten es, einen optimalen Bereich im Kristall auszusuchen, sowie die Orientierung und die Maße der Elementarzelle zu bestimmen. Nach Verfeinerung der Matrix hatte sie folgende Werte: $a = 8.44969 \text{ \AA}$, $b = 7.32124 \text{ \AA}$, $c = 8.72416 \text{ \AA}$
 $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$ $\beta = 118.9544^\circ$ $V = 472.24 \text{ \AA}^3$

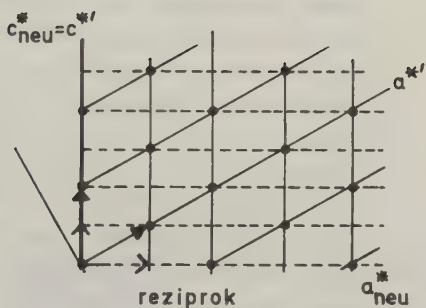
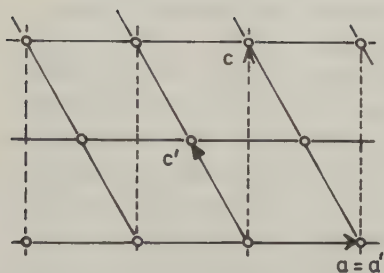
Ein Datensammlungs-Probelauf ließ systematisch abwesende Reflexe für $hkl:h+k \neq 2n$ erkennen. Daraus folgt die Raumgruppe C2 oder Cm mit $\rho_{\text{ber}} = 0.98 \text{ g cm}^{-3}$ bei $Z = 2$, $\mu = 0.6 \text{ cm}^{-1}$.

Die Datensammlung wurde in der in 3.4.3 beschriebenen Weise vorgenommen. 3 Reflexe (0 0 -1, 0 2 -1, 0 2 0) mußten wegen Zählrohrüberlaufs bei verminderter Energie nachgemessen werden. Die Daten von 527 Reflexen wurden aufgenommen und der üblichen Datenreduktion unterworfen. Die Anwendung des MULTAN-Direktmethodenprogramms erbrachte jedoch keine Lösung. Die Suche nach einer anderen Aufstellung mit höherer Symmetrie führte schließlich zur Raumgruppe F2mm (nicht zentrosymmetrisch)* unter Umindizierung $h = h'$, $k = k'$ und $l = h' + 2l$ (gestrichene Indizes entsprechen der alten Aufstellung). Die neuen Zelldaten lauten $a = 8.450 \text{ \AA}$ ($\equiv a'$)
 $b = 7.321 \text{ \AA}$ ($\equiv b'$) $c = 15.268 \text{ \AA}$ ($= \sqrt{(2c')^2 - a'^2}$),
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 944.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ bei $\rho_{\text{ber}} = 0.98 \text{ g cm}^{-3}$.

Systematisch abwesende Reflexe finden sich nun für $hkl:h+k \neq 2n$ und $h+l \neq 2n$.

Mit $Z = 4$ muß man das Molekül von vornherein in der speziellen Lage mm erwarten, wobei für das B_2N-CH_3 -Stickstoffatom und -Kohlenstoffatom die Koordinaten (x,0,0) (oder bei Fmm2 (0,0,z)) in Frage kommen.

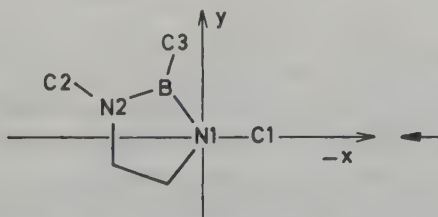
* Die Entscheidung zwischen F2mm und Fmm2 erfolgte allein aus Raumerfüllungsgründen, F222 und Fmmm schieden aus, da bei $Z = 4$ monomeres 61 in der speziellen Lage 222 bzw. mmm liegen müßte.



Die nach der Datenreduktion verbliebenen 254 Reflexe (159 mit $I > 1.96 \sigma(I)$) lieferten eine MULTAN-Lösung, die mit allen $F_o > 4.0 \sigma(F_o)$ unter Verwendung isotroper Temperaturfaktoren zu $R = 0.37$ verfeinert. Nach Einführung anisotroper Temperaturparameter sank R auf 0.15. Die resultierenden Atomabstände und Bindungswinkel weisen ungewöhnliche Werte auf:

Abstände:	BN1	1.443(47)	Å	Winkel:	C3BN1	143.7(46)	°
	BN2	1.413(58)	Å		N1BN2	96.8(32)	°
	N2N2'	1.241(21)	Å!		BN2N2'	116.0(43)	°
	BC3	1.676(48)	Å		BN1B'	114.2(24)	°
	N2C2	1.468(44)	Å				
	N1C1	1.358(38)	Å!				

Ein Blick auf die anisotropen Temperaturfaktoren zeigt extreme Anisotropie für C3 in Richtung der X-Achse, ebenso für N2, B, C2 und C1 sogar in X- und Y-Richtung.



Dies legt nahe, daß bei der Meßtemperatur (nur wenig unter dem Schmelzpunkt) die Anordnung der Fünfringe nicht einheitlich den Symmetrieeoperationen der Raumgruppe gehorcht. Bei der Betrachtung eines Molekülmodells von 61 erkennt man die hochsymmetrische, fast kreisrunde, scheibchenförmige Gestalt des Moleküls von 61, so daß dieses Verhalten nicht verwundert.

Ein weiterer Hinweis sind Guinier-Simon-Aufnahmen von 61, durchgeführt von A.Simon bei -140°C bis zum Fp., die in diesem Temperaturbereich 5 Kristallmodifikationen nachweisen. Es finden also 4 Neuorganisationen der Elementarzelle bei steigender Temperatur statt! (Dieser Befund erklärt auch das Zerspringen eines bei -30°C gezogenen Einkristalls beim Abkühlen auf -140°C .)

Eine Interpretation der erhaltenen Daten ist nicht sinnvoll, eine Wiederholung der Strukturanalyse mit einem Kristall, der bei tieferer Temperatur gezogen und vermessen wird, scheint geboten.

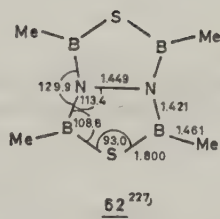
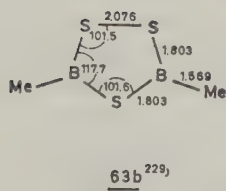
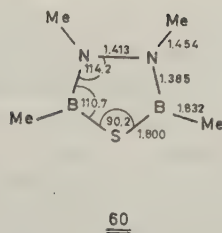
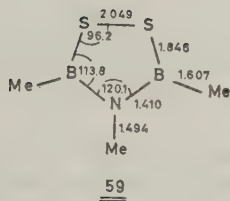
3.4.5 Diskussion der Molekülstrukturen

Die Moleküle 59, 60 (und wohl auch 61^{*}) sind planar (CH_3 -Wasserstoffe ausgenommen), 59 schon aufgrund der speziellen Lage. In 60 weichen die fünf Ringatome maximal $0.007 \text{ \AA}$ von der durch sie bestimmten besten Ebene ab. Die größte Auslenkung eines Methylkohlenstoffatoms aus dieser Ebene beträgt $0.06 \text{ \AA}$ (siehe Tab.34 im Anhang). Auch die Diederwinkel weichen vernachlässigbar von 0° ab: Die CBNC'-Winkel betragen 0.45 bzw. 3.3° , der CNNC'-Winkel 3.15° . Die Winkel an Bor- und Stickstoffatomen summieren sich jeweils zu 360.0° .

Der S-S-Abstand in 59 ist etwas kürzer als in 63b, kürzer noch als in H_2S_2 ($2.055 \text{ \AA}$)²³⁹), was für einen (geringen) π -Anteil in der Bindung spricht ($\text{Ph}-\text{C}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2-\text{S}^{\ominus}\text{Cl}^{\ominus}$ $d_{\text{SS}} = 2.021 \text{ \AA}$ zit.in²²⁸)).

Während der BS-Abstand in 60 dem von 62 oder 63b genau gleicht, ist er in 59 um $0.04 \text{ \AA}$ (2%) länger, länger auch als in vielen anderen strukturell untersuchten B-S-Verbindungen¹⁰⁷), B-C- und N-C-Bindungsabstände bewegen sich im üblichen Rahmen. Dafür, daß diese

* unter der Annahme, daß für die Kristallstruktur von 61 eine flächenzentrierte orthorhombische Raumgruppe zutrifft.



in 59 etwas länger als gewöhnlich sind, mag u.a. das Fehlen der Wasserstoffatome verantwortlich sein. Der BN-Abstand in 59 liegt mit 1.41 Å im Bereich für BN_2 -Systeme und ist damit länger als man z.B. für ein Diborylamin erwarten würde. Offenbar ziehen die Boratome nicht nur das Stickstoffatom, sondern auch die Schwefel- π -Orbitale zur Absättigung heran (Allerdings ist der BS-Abstand damit nur schwer vereinbar!). Eine sehr kurze B-N-Bindungslänge findet man hingegen in 60. Mit 1.385 Å gleicht sie der B-N-Bindungslänge z.B. in Me_2BNHMe , 1, (1.393 Å)¹²⁷⁾ oder Cl_2BNMe_2 (1.379 Å)²⁰⁾ ist aber deutlich kürzer als in 62 (1.421 Å). Ebenfalls wesentlich kürzer als in 62 (1.449 Å) und in allen anderen Hydrazinoboranen (siehe Lit.106 und 3.2) ist der NN-Abstand in 60 (1.413 Å). Dies kann als Anzeichen dafür gewertet werden, daß in 60 die abstoßende nn-Wechselwirkung im Hydrazin-Teilsystem entscheidend geschwächt ist. Zusammen mit der kurzen BN-Bindungslänge spricht dies für ausgeprägte BN- π -Bindungen.

Eine Betrachtung der Bindungswinkel zeigt, daß die Boratome und in noch stärkerem Maße die Stickstoffatome bestrebt sind, nicht den einem regelmäßigen Fünfeck entsprechenden endocyclischen Win-

kel von 108° anzunehmen, sondern durch einen Winkel möglichst nahe zu 120° die Überlappung zu optimieren (sp^2 -Hybridisierung). Schwefelatome als Ringglieder kommen diesem Bestreben entgegen, da Schwefel in vielen seiner Verbindungen ohnehin Winkel $< 108^\circ$ freiwillig einnimmt.

Sukzessiver Ersatz von Schwefelatomen durch Stickstoffatome ($\underline{63b} \rightarrow \underline{59} \rightarrow \underline{60}$) führt zu einer Verkleinerung der endocyclischen Winkel an den verbleibenden Schwefelatomen, aber auch die Winkel an den Boratomen verengen sich parallel dazu bis auf 111° in $\underline{60}$. Der Hauptgrund dafür dürfte allein schon im kleineren Atomradius von N liegen.

Ein zusammenfassender Vergleich zwischen $\underline{59}$ und $\underline{60}$ einerseits und dem Bizyklus $\underline{62}$ und dem Sechsring $\underline{56}$ andererseits, zeigt charakteristische, gravierende Unterschiede:

	$\underline{59}$ und $\underline{60}$	$\underline{56}$ und $\underline{62}$
Innen $\angle_B$ (Δ zu 108° zu 120° in $\underline{56}$)	6° , 3°	2.5° , 0.8°
$\Sigma \angle_{NN}$ (zu 360°)	0.0°	3.5° , 4°
d_{NN} (zu $1.45 \text{ \AA}$) [$\text{\AA}$]	-0.04	0.02 , 0
$\angle_{CNNC}$	$0-3^\circ$	72.1° , 18°

Während in $\underline{56}$ der im Sechsring mögliche und bei sp^2 Hybridisierung ideale 120° -NBN-Winkel um 2.5° im Mittel unterschritten wird und der Innenwinkel am Boratom in $\underline{62}$ kaum von 108° abweicht, dokumentiert sich in $\underline{59}$ und $\underline{60}$ das Streben nach Winkelaufweitung. Die Winkelsumme an den Hydrazinostickstoffatomen in $\underline{60}$ läßt sich mit vollständiger sp^2 -Hybridisierung beschreiben, in $\underline{56}$ und $\underline{62}$ wird diese hingegen nur unvollkommen erzielt.

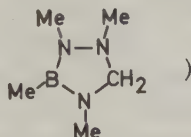
Die beträchtliche Verkürzung des N-N-Abstandes gegenüber Hydrazinen²¹⁶⁾ in $\underline{60}$ zeigt, daß die n-n-Abstoßung deutlich schwächer ist; dies dokumentiert sich auch in CNNC-Diederwinkeln von $\sim 0^\circ$.

Die Daten der Röntgenstrukturanalysen von $\underline{59}$ und $\underline{60}$ erhärten somit die aus PE-Spektren¹⁰⁸⁾ und NMR-Untersuchungen^{108)*} gewonnene Ansicht, daß diese Moleküle als 6π -Elektronensysteme ($\underline{63}$ darf wohl

* z.Vgl.: $\delta^{11}B$ $\underline{59}$ = 54.2 ppm $\delta^{11}B$ ($Me_2BNMeBMe_2$) 58.5 ppm
 $\delta^{11}B$ $\underline{60}$ = 39.9 ppm $\delta^{11}B$ ($Me_2BNMeNMeBMe_2$) 45.4 ppm
 $\delta^{11}B$ ($MeSBMeNMeNMeBMe$) 45.0 ppm

auch hierzu gezählt werden) ein planares Ringgerüst mit einem (mindestens partiell) delokalisierten π -Elektronensystem aufweist. Über beides verfügen die 8π -Systeme 56 und 62 (Pentalenanalogen) offensichtlich nicht. In den 8π -Elektronensystemen wird eine n-n-Abstoßung nicht mehr durch Delokalisierung kompensiert, die planare Konfiguration ist nicht mehr die günstigste.

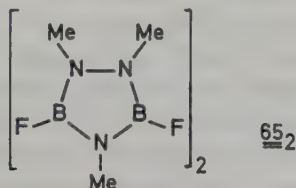
Auch von den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse her erscheint die Hückel-Regel als nützliches heuristisches Prinzip, in der Chemie der B-N-Heterozyklen zu Voraussagen über Planarität und Delokalisierung zu kommen. Diese Vermutung muß jedoch durch eine Reihe weiterer Strukturanalysen von 6π - und 8π -Elektronensystemen auf ein breiteres Fundament gestellt werden (u.a. durch eine Analyse von 61 sowie z.B. eines Systems mit unterbrochener Konjugation:



3.5 3,5-Difluor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin-
dimer/(3,6,6,9-Tetrafluor-2,4,5,7,8,10-hexamethyl-2,4,8,10-
tetraza-5,7-diazonia-3,9-dibora-1,6-diborato-tricyclo-
[5.3.0.0^{1.5}]decan) 65₂¹⁹⁰⁾

3.5.1 Problematik

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 ausgeführt, oligomerisieren einige Fluor-substituierte Fünfringe nicht in der bei Aminoboranen gefundenen Weise unter Dimerisierung zu 1,3-Diazonia-2,4-diborato-cyclobutan-Derivaten^{1,2,10)} oder unter Trimerisierung zu 1,3,5-Triazonia-2,4,6-triborato-cyclohexan-Abkömmlingen^{2,241)} oder unter Ausbildung von BN-Ketten²⁴²⁾. Sie bilden statt dessen Dimere, die eine BF_2 -Gruppe als Strukturelement enthalten. Um die Konstitution eines Vertreters dieser "anomal" dimerisierenden Verbindungstypen aufzuklären, wurde 65₂ einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.



3.5.2 Kristallstruktur

Von $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{B}_4\text{F}_4\text{N}_6$ (Molmasse 293.5) wurden aus der Gasphase Kristalle gezüchtet und ein geeigneter Einkristall ($0.5 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$) ausgewählt. Präzessionsaufnahmen führten zur Raumgruppe Pcca des orthorhombischen Systems (systematische Extinktionen für $hk0:h \neq 2n$, $0kl:l \neq 2n$, $h0l:l \neq 2n$) mit auf dem Diffraktometer durch Verfeinerung der Orientierungsmatrix zu $a = 14.354 \text{ \AA}$, $b = 12.119 \text{ \AA}$, $c = 8.413 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1463.49 \text{ \AA}^3$ bestimmten Zelldimensionen (20°C). Für acht monomere Formeleinheiten (vier dimere) in der Elementarzelle berechnet sich die Dichte $\rho_{\text{ber}} = 1.33 \text{ g cm}^{-3}$. Die Intensitätsmessungen wurden mit monochromatischer $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung auf einem Siemens AED-Diffraktometer mit " ω -scan"-Technik vorgenommen. Von 5126 vermessenen Reflexen waren 335 Referenz-Reflexe, 306 systematisch abwesend. 1330 wurden wegen eines Untergrund/Signal-Verhältnisses > 0.9 oder stark asymmetrischen Reflexprofils eliminiert. Die verbleibenden 3461 Signale ergaben nach Lorentz- und Polarisationskorrektur und Datenreduktion 2021 unabhängige Reflexe. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 0.82 \text{ cm}^{-1}$). Sowohl MULTAN wie ein Direktmethodenprogramm ($243a$) für zentrosymmetrische Raumgruppen führte zu Lösungen, die bereits alle Nichtwasserstoffatome aufzeigten. Eine FMLS-Verfeinerung ($243b$) mit 1061 Reflexen ($I > 2.5 \langle I \rangle$) führte zur Konvergenz bei $R = 0.24$. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren zeigte eine Differenz-Fourier-Synthese Peaks, die sieben von den neun Wasserstoffatomen der asymmetrischen Einheit zugeordnet werden konnten, die restlichen beiden wurden rechnerisch erzeugt. Eine Verfeinerung mit den CH_3 -Gruppen als "rigid group" und einem gemeinsamen Temperaturfaktor für alle H-Atome führte zu $R = 0.14$. Die abschließende Verfeinerung mit freigegebener Geometrie und freien isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome, mit anisotropen Temperaturfaktoren für B-, N-, C- und F-Atome und Fixierung von B1 und B2 auf der zweizähligen Achse (spez. Lage "C", u_{12} und $u_{13} = 0$) konvergierte bei $R(F) = 0.088$ und $R_w(F) = 0.076$ (Def. siehe 3.2.2). Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte zwei Peaks ($0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) an den seitlichen Enden des F1-Ellipsoids, war im übrigen mit Restelektronendichten von $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ praktisch konturenlos.

Die Tabellen 35-37 enthalten Atomparameter, Atomabstände, Bindungswinkel (jeweils mit Standardabweichungen), Torsionswinkel und beste Ebenen der resultierenden Molekülstruktur von $\underline{65}_2$. Zusätzliche Daten, wie F_o-F_c -Tabellen sind im Institut für Anorganische Chemie, Universität München, erhältlich.

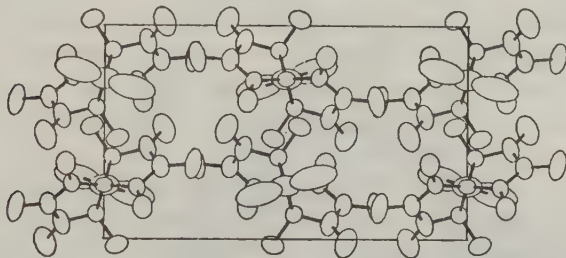


Abb. 58: Elementarzellenpackung projiziert auf die xz-Ebene bei $y = 0.5$ b; ORTEP-Plot ohne H-Atome

Wie Abb.58 zeigt, ist die Kristallstruktur von $\underline{65}_2$ durch Van-der-Waals-Kontakte der Methylgruppen, eventuell auch durch CH_3-F -Coulomb-Kräfte bestimmt.

(Intermolekularer Abstand $d_{F_2H_8} = 2.57 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{v.d.w.} = 2.55 \text{ \AA}$)

Hervorstechend sind die parallel zueinander orientierten BF_2^- und BF -Einheiten.

3.5.3 Molekülstruktur und Diskussion

Das Molekül $\underline{65}_2$ besitzt C_2 -Symmetrie (siehe Abb.59). Zwei nahezu planare B_2N_3 -Fünfringe besitzen ein Spirozentrum (B_2), je eine B-N-Bindung der Fünfringe (B_2N_3 bzw. B_2N_3') ist zugleich Bestandteil eines planaren Vierrings, aufgespannt aus je zwei tetra-valenten Bor- und Stickstoffatomen (B_1, B_2, N_3, N_3'). Die Fünfringe schließen mit dem Vierring einen Winkel von $117,3^\circ$ ein, die BF_2 -Gruppe steht - offensichtlich wegen Abstoßungskräften zwischen C_2H_5 -Gruppe und F_1 - nicht ganz senkrecht zum Vierring ($88,2^\circ$)*. Die gleichen Abstoßungskräfte weiten wohl auch die Winkel $C_1N_1B_3$

* Das C_2 -Atom zeigt wiederum die größte Auslenkung aus der Fünfringebeine und zwar auf die BF_2 -Gruppe zu (Pitzer-Spannung zwischen C_3N_3 und C_2N_2 ?)!

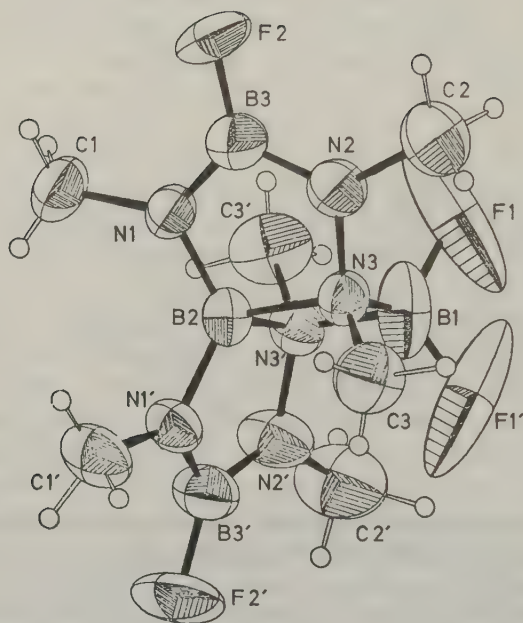


Abb. 59: Molekülstruktur von $\underline{65}_2$ (ORTEP-Plot)

(126.1°) N1B3F2 (125.8) und C2N2B3 (131.4) stärker auf. Die endocyclischen Winkel im Fünfring zeigen eine bessere Annäherung der N-Winkel an 108° (Innenwinkel im regelmäßigen Fünfeck) als der B-Winkel. Die Winkelsummen an N1, N2, und B3 betragen 360° (sp^2 -Hybridisierung; bezüglich einer geringen Abweichung an N2 s.o. und Fußnote S.162). Bei Betrachtung der Bindungsabstände fällt auf, daß der BF-Abstand zum tetrakoordinierten Atom B1 mit $1.334 \text{ \AA}$ kürzer ist als der zum trivalenten B3 ($1.342 \text{ \AA}$). Dies kann aber durch die hohe Anisotropie von F1 vorgetäuscht werden. Man würde einen Abstand ähnlich dem in $(\text{Me}_2\text{NBF}_2)_2$ ($1.35 \text{ \AA}$)²⁴⁴ erwarten; der gefundene Wert gleicht jedoch eher dem BF-Abstand in monomeren $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$ ($1.33 \text{ \AA}$)²⁴⁵. Im Vergleich zum NN-Abstand in $\underline{60}$ ($1.413 \text{ \AA}$)

liegt dieser in $\underline{65}_2$ ($1.441 \overset{0}{\text{\AA}}$) wieder im Bereich für Hydrazine²¹⁶); offenbar wegen der durch die Dimerisierung unterbrochenen Delokalisierung und der sp^3 -Hybridisierung von N3. Ebenfalls stark verlängert ist der Abstand des trivalenten Stickstoffatoms N1 zum tetrakoordinierten B-Atom B2 ($1.479 \overset{0}{\text{\AA}}$), während die Abstände B3N1 und B3N2 (1.39 bzw. $1.41 \overset{0}{\text{\AA}}$) zwar relativ kurz sind, aber im üblichen Bereich liegen. Auffällig sind weiter die stark unterschiedlichen BN-Abstände im Vierring. Während die BN-Bindungslänge zum F_2B -Boratom mit $1.58 \overset{0}{\text{\AA}}$ etwas kürzer ist, als die in $(Me_2NBF_2)_2$ ²⁴⁴ ($1.60 \overset{0}{\text{\AA}}$), verlängert sich die BN-Bindung zum B2-Boratom auf $1.67 \overset{0}{\text{\AA}}$ - offenbar als Folge der höheren Elektronendichte am $B(N_4)$ -Boratom. Eine Entlastung der Fünfring-Spannung mag eine zusätzliche Rolle spielen.

Aufgrund der bisher existierenden Beispiele (siehe 2.2.2) für "anomale" Dimere scheint ein Fünfring-Grundkörper mit einer N_2BF -Einheit notwendige Voraussetzung für "anomale" Dimerisation zu sein.

3.6 Kristallstrukturdaten vorläufig untersuchter Verbindungen

3.6.1 N-Lithio-methylamino-dimethylboran, $\underline{2b}$

Ein in Hexan/TMEDA 5:1 gezogener Kristall von $\underline{2b}$ ($C_9H_{25}BLiN_3$, Molmasse 193.1) der ungefähren Größe $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ erlaubte die Bestimmung der Elementarzelle auf der Präzessionskamera. Nach Justierung auf dem Diffraktometer begann der Kristall nach einigen Stunden infolge eines oberflächlich gebildeten Flüssigkeitsfilms seine Lagekonstanz zu verlieren und machte eine Datensammlung unmöglich.

Die verfeinerten Zelldimensionen lauten:

$a = 9.937 \overset{0}{\text{\AA}}$, $b = 13.751 \overset{0}{\text{\AA}}$, $c = 18.605 \overset{0}{\text{\AA}}$, $\beta = 104.97^\circ$, $V = 2456.0 \overset{0}{\text{\AA}}^3$
Raumgruppe $P2_1/c$ (Systematische Auslöschungen für $h0l: l \neq 2n$ und $0k0: k \neq 2n$)

$\mu = 0.33 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber}} = 0.987 \text{ g cm}^{-3}$ für 8 monomere Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Eine Tieftemperatur-Analyse scheint geboten.

3.6.2 1,1-Bis(dimethylboryl)-2,2-dimethylhydrazin, $\underline{40}$

Nach der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Methode wurde von $\underline{40}$ ($C_6H_{18}B_2N_2$, Molmasse 139.8) ein Einkristall der ungefähren Dimensionen $0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ gezogen. Wie dort wurde die Orientierung auf dem Diffraktometer ermittelt, die Elementarzelle bestimmt und verfeinert. Trotz mehrmaliger Versuche gelang es jedoch nicht, einen Reflexdatensatz zu sammeln. Nach einigen Stunden im Röntgenstrahl "zerplatze" der Kristall regelmäßig und war nicht rekristallisierbar.

Die Zelldimensionen ergaben sich zu:

$$a = 8.834 \text{ \AA}, b = 8.421 \text{ \AA}, c = 7.841 \text{ \AA} \quad \alpha = 74.72^\circ \quad \beta = 92.53^\circ \\ \gamma = 66.59^\circ, \quad V = 509.06 \text{ \AA}^3$$

$\rho_{\text{ber}} = 0.91 \text{ g cm}^{-3}$ für 2 monomere Formeleinheiten in der Elementarzelle. $\mu = 0.49 \text{ cm}^{-1}$.

Raumgruppe P1 (2 kristallographisch unabhängige monomere Moleküle, oder 1 Dimeres in der asymm.Einheit)

oder $P\bar{1}$ (1 Molekül pro asymm.Einheit oder 1 Dimeres mit Inversionszentrum)

Eine Elektronenbeugungs-Strukturbestimmung ist in Arbeit¹²⁷⁾.

3.6.3 Dimeres 2,4-Bis(trimethylsilyl)-3-methyl-1,2,4,3-stannadiazaboretidin, $\underline{47}$

vermutetes Produkt aus der Reaktion von SnCl_2 mit zwei Äquivalenten $\text{Me}_2\text{BNLiSiMe}_3$ (siehe 1.5.3.1)

Ein Kristall von $\underline{47}$ ($C_{14}H_{42}N_4B_2Sn_2Si_4$, Molmasse 637.8) in ein Markröhrchen eingeschlossen, lieferte folgende Daten der Elementarzelle:

$$a = 15.280 \text{ \AA}, b = 15.207 \text{ \AA}, c = 13.202 \text{ \AA}, \beta = 92.75^\circ, V = 3062.7 \text{ \AA}^3 \\ \rho_{\text{ber}} = 1.38 \text{ g cm}^{-3} \text{ für 4 Dimerenmoleküle in der Elementarzelle,}$$

systematische Extinktionen für hkl: $h+k \neq 2n$, h0l: $l \neq 2n$ führen zur Raumgruppe Cc (4 allg. Lagen)

oder C2/c (4 spez.Lagen, Moleküle enthalten entweder C_2 -Achse oder Inversionszentrum).

Der Kristall wird zur Zeit im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart bei Prof.Dr.H.G.v.Schnering vermessen.

C Beschreibung der Versuche

1. Versuchsbedingungen und Meßmethoden

Die Durchführung aller Versuche erfolgte unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit entweder im Vakuum oder in gereinigter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre. Es wurden Schlenkapparaturen und eine Glas-Vakuumanlage verwendet, die jeweils zu Beginn eines Versuches ausgeheizt wurden.

Alle Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden mit LiAlH_4 , Kalium, K/Na-Legierung und CaH_2 unter Stickstoff getrocknet, gasförmige Amine mit festem KOH.

^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60-Gerät mit TMS als internen Standard aufgenommen, ^{11}B -, ^{14}N -, ^{19}F -, ^{31}P -, ^7Li -, ^{13}C - und einige ^1H -NMR-Spektren mit einem HA-100-Spektrometer derselben Firma mit BF_3OEt_2 , $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, CFCl_3 , 85% H_3PO_4 , ges. wässr. LiCl bzw. TMS als externen Standard. Die Auswertung erfolgte nach der Seitenbandtechnik. Verschiebungen zu tiefem Feld gegenüber dem Standard tragen ein positives Vorzeichen.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 325-IR-Spektrometer als Nujol- oder Hostaflon-Suspension, bei Flüssigkeiten als Kapillarfilm vermessen.

Massenspektren zeichnete ein Atlas CH7-Instrument auf einem Papierschreiber direkt auf. Flüchtige Proben wurden über einen Gas-einlaß oder den Einspritzblock zugeführt, schwerflüchtige Feststoffe in einem Glasröhrchen direkt vor die Ionenquelle gebracht.

Photoelektronenspektren wurden an einem PS 18 der Firma Perkin Elmer mit Argon (15,755 eV) und Xenon (12,127 eV) als Eichgase gemessen¹⁰⁸⁾.

Analysen: C-, H- und N-Werte stammen aus dem Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts. C- und N-Werte liegen manchmal wegen geringer Mengen unverbrannter Rückstände (bei höheren B-, Si-, Sn- und Metall-Anteilen) niedriger als berechnet. Bei extrem empfindlichen Verbindungen entstanden oft Fehler durch unzureichende Schutzmaßnahmen.

N-Werte wurden z.T. auch nach Kjeldahl bestimmt.

Der B-Gehalt einer Verbindung wurde nach oxidativer Hydrolyse als Mannitoborsäure alkalimetrisch bestimmt, Li acidimetrisch nach gesonderter Hydrolyse und Entfernen vorhandenen Amins im Vakuum.

Andere Metalle wurden im Hydrolysat nach den einschlägigen Verfahren bestimmt.

Halogenide im Hydrolysat erfaßte ein Hillerkus Titrigraph, Typ SBR2c argentometrisch.

Einige Schmelz- und Zersetzungsgebiete wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen gemessen und unkorrigiert angegeben, ansonsten aber im Vakuum gemessene Sublimations- und Zersetzungspunkte.

Rechnungen mit Computer-Programmen wurden an der Telefunken TR 440-Anlage und der CDC CYBER 175 des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sowie an einer CDC 6600 der University of Indiana, Bloomington, Ind. USA durchgeführt.

2. Ausgangsverbindungen

2.1 Handelspräparate

Es sind nur solche Chemikalien angeführt, die nicht in Chemikalienausgaben im Hause erhältlich waren. Lieferfirmen sind in Klammern angegeben:

NH_3 , NH_2Me , NHMe_2 , Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , SiCl_4 (BASF)

$^n\text{BuLi}$, $^t\text{BuLi}$ (Fluka, Roth, Metallgesellschaft)

BCl_3 , BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten) PSCl_3 (Knapsack)

N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, Li-Draht, MeI , SbF_3 , SnCl_4 (Merck)
 MeCl (Schießl-München), "18-Crown-6" (Fluka)

LiAlH_4 (Metallgesellschaft)

2.2 Nicht selbst dargestellte Ausgangsverbindungen

Für die Überlassung folgender Verbindungen sei den Spendern im Arbeitskreis herzlich gedankt:

BMe_3 ²⁴⁶) (T.Taeger), HgPh_2 (K.Franz), 1,8,10,9-Triazaboradekalin (W.Tinhof), ZnMe_2 ²⁴⁷) (R.Geltinger), H_2NNMe_2 und ClBMeNMe_2 ²⁴⁹) (D.Nölle), Me_2AsCl (R.Goetze), $\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_2\text{Br}$, $(\text{BrMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$ und $(\text{BrMeB})_2\text{NSiMe}_3$ (K.Barlos), BI_3 (R.Ullmann), MeSeSeMe (B.Wrackmeyer), Na^+ (Krypt.) Na^- (W.Biffar)

Borfunktionelle 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidine mit folgenden Bor-Substituenten: X = CN (R.Geltinger), SiMe_3 (R.Schwerthöffer), AsMe_2 (R.Goetze), Ph (K.Niedenzu), $\text{C}\equiv\text{C-Me}$ (B.Wrackmeyer), NMeBMe_2 (W.Storch), N(BMeNMe)_2 (D.Nölle), $\text{B(MeNCH}_2)_2$ (K.Niedenzu).

Borfunktionelle Bis(dimethylamino)borane mit folgenden Bor-Substituenten: X = Ph (R.Goetze), $C\equiv C-Me$ (B.Wrackmeyer), CN (R.Geltinger), $SiMe_3$ (R.Schwerthöffer).

Für Röntgen-Strukturuntersuchungen wurden zur Verfügung gestellt: $Me_2N \cdot B(NMeMe)_2 \cdot B \cdot NMe_2$ und $[MeN(BFMe)_2]_2$ (W.Winterstein), $MeN(BMeMe)_2$, $S(BMeMe)_2$ und $MeN(BMeS)_2$ (D.Nölle).

2.3 Nach Literaturvorschriften dargestellte Ausgangsverbindungen

Die nach Literaturverfahren hergestellten Ausgangssubstanzen sind in Formelschreibweise angegeben und mit dem entsprechenden Literaturzitat versehen.

Borverbindungen:

$Me_2BBr^{50,248}$, $(Me_2N)_2B^tBu^{250}$, $(Me_2N)_2BCH=CH_2^{251}$, Me_2BNHMe^{16} , $Me_2BNHSiMe_3^{252}$, $Me_2BNHNMe_2^{103}$, $Me_2BNHBMe_2^{33}$, $(Me_2BNH_2)^{253}$ analog Me_2BNHMe aus Me_2BBr und NH_3 , KP. $\sim 1^\circ$, $B(NMe_2)_3^{254,256}$, $B(NHMe)_3^{255}$

B-substituierte 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidine mit X = Cl, Br, I²⁵⁷, OMe, SMe³², $SiMe_3^{258}$, CN²⁵⁹, Ph, H, Me, $CH=CH_2^{251,260,261}$, tBu^{258} , NMe_2^{262} (NHMe analog), NHMe wurde auch aus dem Chlorderivat und 6T NH_2Me analog $B(NHMe)_3$ gewonnen.

Ausbeute 75% Kp.: $62-63^\circ C/15 \text{ Torr}^{140}$.*

Metallorganyle:

$SnMe_4^{263}$, $LiMe^{55,264}$, $LiPh^{55,265}$, $MeMgI^{273}$, $MeMgCl^{274}$, $MeHgCl^{266}$.

Sonstiges:

$(Me_3Si)_2NH^{267}$, $(Me_3Si)_2NLi^{268}$, $Me_2EtSiBr^{269}$, $MeSeNa^{270}$, $(Me_2PS)_2^{271}$, Me_2PH^{272}

* Bei Einsatz von nur 3T NH_2Me entsteht in 40 proz. Ausbeute $[(-CH_2NCH_3)_2B]_2NMe^{140}$.

3 Beschreibung der Versuche zur Darstellung neuer Verbindungen

3.1 N-Metallaminoborane

3.1.1 N-Metallierung von Dimethyl-monomethylamino-boran 1 mit Lithiumorganylanen

3.1.1.1 Reaktion von LiMe mit Dimethyl-monomethylamino-boran 1 in verschiedenen Lösungsmitteln

In eine Reaktionsfalle wurden nacheinander 1, Et_2O und das Lösungsmittel als Sperrschicht einkondensiert und auf die noch gefrorene Sperrschicht die etherische LiMe-Lösung pipettiert. Nach erneutem Einfrieren und Evakuieren wurde durch Entfernung der Kühlung und magnetisches Rühren die Reaktion in Gang gebracht. Entstandenes Methan wurde von Zeit zu Zeit von der wieder eingefrorenen Reaktionsmischung in den geeichten Teil einer Töplerapparatur abgepumpt und bestimmt, das erste Mal jeweils nach Erreichen von -78°C , dann nach Rühren bei Raumtemperatur. Tabelle D 1 enthält die Versuchsergebnisse.

Tab. D 1: Reaktionsbedingungen der Umsetzung von LiMe mit 1 (1:1)

Vers. Nr.	Lösungsmittel	<u>1</u>	Mengen			von -196°C bis -78°C	Gasmengen [in mmol(%)h]		
			Et_2O	LM	LiMe/ Et_2O		bis 20°C	nach 12 h	36 h
1	Et_2O	2.03 g 3.0 ml 28.6 mmol	-	30 ml	23,6 ml 1.21 m 28,6 mmol	3.65 (12.8)	8.15 (28.5)	11.2 (39.2)	konst.
2	THF	2.03 g 3.0 ml 28.6 mmol	20 ml	20 ml	23,6 ml 1.21 m 28,6 mmol	16.8 (58.9)	23.5 (82.0)	25.8 (85.0)	konst.
3	NEt_3	1.55 g 2.0 ml 19.2 mmol	20 ml	20 ml	58,5 ml 0.328 m 19.2 mmol	1.84 (9.6)	4.7 (24.4)	5.5 (28.6)	7.1 (37)
4	TMEDA	2.03 g 3.0 ml 28.6 mmol	20 ml	20 ml	23,6 ml 1.21 m 28,6 mmol	18.3 (64.0)	26.8 (93.7)	28.5 (99.5)	konst.

3 Fortsetzung:

	60 h	84 h	9 Tagen
	12.3 (64)	14.7 (76.4)	15.75 (82.0) konst.

5) $\text{CH}_3\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$

Wie vorstehend (Versuch 4) wurde ein Blindversuch durchgeführt mit 11,8 ml 1.21 m LiMe Lösung in Et_2O (14.3 mmol), 15 g (130 mmol) TMEDA und 20 ml Et_2O .

Gesamtausbeute: 0,35 mmol (2.45% bez. auf LiMe)

Abfritten der leicht getrübbten Lösung und Einengen des klaren Filtrats läßt einen farblosen Niederschlag entstehen, der abgefrittet und an der HV getrocknet wurde. Dieser war löslich in Et_2O und Benzol und erwies sich ^1H -NMR-spektroskopisch als $\text{CH}_3\text{Li} \cdot 1 \text{ TMEDA}$.

6)7)8)

Für NMR-Untersuchungen der Reaktionen in Et_2O , THF und NEt_3 wurden die Lösungen aus gleichen Ansätzen nach dem Erreichen der Raumtemperatur sofort auf etwa ein Drittel eingeeengt und Proben entnommen. (Diese wurden aus meßtechnischen Gründen in unregelmäßigen und nicht vergleichbaren Zeitabständen vermessen) Tab.2 enthält die Daten.

9) Lithium(methylamino)trimethylborat 3

In eine Reaktionsfalle wurden nacheinander 0,65 g (21 mmol) MeNH_2 und 10 ml Et_2O einkondensiert und wie bei Versuch 1) bis 4) mit 21,0 ml 0,56 m LiMe-Lösung (11,7 mmol) unter Rühren umgesetzt. Es entstanden 11,4 mmol Methan ($p=167\text{ torr}$, $V=1252\text{ ml}$, $T = 285,0 \text{ K}$, $R = 62,4$; $p \cdot V = nRT$) und ein farbloser Niederschlag. Nachdem etwa $2/3$ des Ethers und das überschüssige Amin abkondensiert waren, kondensierte man 11,4 mmol ($p=298\text{ torr}$, $V=704,0\text{ ml}$, $T = 295\text{ K}$) BMe_3 auf. Unter Rühren und wiederholtem Auftauen und Einfrieren ließ man abreagieren. Die Mischung wurde dabei unter -20°C gehalten. Der Niederschlag hatte sich gelöst. NMR-Proben zeigten, daß 3 noch unzersetzt vorlag ($\delta^1\text{H}: 2,14(1, \text{D})$, $-0.50(3)\text{ ppm}$, $\delta^{11}\text{B}: -9.5 \text{ ppm}$). Es konnte aber unzersetzt weder in Substanz noch als definiertes Et_2O -Addukt isoliert werden.

Eine weitere entnommene Probe erreichte in einer separaten Falle nach Einfrieren und Evakuieren Raumtemperatur. Nach sieben Tagen waren 0.50 mmol Gas entstanden, das massenspektrometrisch als Methan identifiziert wurde. Eine NMR-Probe zeigte jetzt die Sig-

nale von 2, nach Zugabe von CH_3CN die von 1 an. Der Rückstand wurde hydrolysiert und nach Abziehen alles Flüchtigen und Auflösen in H_2O der Li-Gehalt zu 0.50 mmol bestimmt.

10) Reaktion von Me_2BNHMe mit LiMe in Et_2O , wobei LiMe vorgelegt wird:

Zu 150 ml einer 0,48 m LiMe-Lösung (72 mmol) tropften innerhalb von vier Stunden 5,1 g (7,6ml, 71,9mmol) 1 in 35 ml Et_2O gelöst unter magnetischem Rühren bei Raumtemperatur. Drei Wochen lang wurde der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Es zeigte sich, daß der Anteil an Spaltprodukten gegenüber Versuch 1 nicht erhöht ist, sondern wie dort über 3 allmählich 2 gebildet wird. $\delta^1\text{H}$ nach drei Wochen: 2.88(0.1), 2.80(3.0), 0.47(0.13), 0.15(6.0), -0.50(0.8)ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 44.3ppm, 36.7 und -21.1ppm (schwach). Erst nach dieser Zeit ist das ^{11}B -NMR-Signal von 3 verschwunden.

11) Reaktion von Me_2BNMeLi mit BMe_3

1.25 g (16,3 mmol) 2 in 10 ml Et_2O wurden in einer Reaktionsfalle vorgelegt und 16,1 mmol BMe_3 in einem geeichten Teil der HV-Apparatur abgemessen und zukondensiert. Nach wiederholtem Auftauen unter Rühren und Wiedereinfrieren war Druckkonstanz erreicht. Nach Entfernung der Kühlung konnte die Lösung langsam Raumtemperatur erreichen.

^1H -NMR der Reaktionslösung bei RT:

-2.85(0.2) 4, 0.45(0.2) 4; 2,63(1) A, 0,33(2) A, -0,27(3) A, -0.47 ppm(1.2) 5.

^{11}B -NMR: 48,7(breit) A, -8,5(scharf) A; -21,2 ppm 5.

Das Signal von A verdeckt das wenig intensive von 4.

A: $[\text{Me}_2\text{B-NMe-BMe}_3]\text{Li}$

Einengen bei Raumtemperatur läßt die Anteile von 4 und 5 auf Kosten von A anwachsen. Abziehen alles Flüchtigen bei -50° entfernt auch BMe_3 wieder und hinterläßt 2 und bereits gebildetes 5.

12) Umsetzung von Me_2BNMeLi 2 mit Me_2BNHMe 1 (1:1)

In ein NMR-Rohr wurden 49,8 mg (0,65 mmol) 2 eingewogen, in 0,5 ml Et_2O gelöst, und mit 45,9 mg (0,068 ml, 0,65 mmol) 1 versetzt. Das NMR-Rohr wurde zugeschmolzen und die Probe sofort vermessen.

^1H -NMR: 2.87, 0.47 ppm 4; 2.20 (D), -0.50 ppm 3

kleinere Peaks bei 2,67 (D) und 0.22 bis 0.18 wiesen noch unumgesetzte Anteile 1 und 2 nach.

^{11}B -NMR: 45.7, 1,2; 36.3, 4; -10.6 ppm, 3, -3.9 (unident.)

Nach 14 Tagen zeigen die NMR-Spektren nurmehr das Vorhandensein von 2 und 4 an. 4 konnte durch Sublimation isoliert werden. FP: 100-101°C (Lit.: 99°C).

3.1.1.2 Umsetzungen von Me_2BNHMe mit verschiedenen Li-Alkylen

Diese Umsetzungen erfolgten in einer Zweihalskolbenapparatur mit Rückflußkühler, Quecksilber-Überdruckventil und Tropftrichter unter magnetischem Rühren bei -60 bis -50°C. Nach beendetem Zutropfen ließ man die Reaktionslösungen allmählich Raumtemperatur erreichen.

13) Umsetzung von Me_2BNHMe mit LiPh

Zur Lösung von 2,03 g (3ml, 28.6mmol) Me_2BNHMe in 10 ml Et_2O tropften 22,2 ml einer 1.28 m LiPh-Lösung (28,6 mmol). Von der klaren gelblichen Lösung wurde bei -40°C der größte Teil des Lösungsmittels abgezogen und nach Entnahme von NMR-Proben der Rest im HV zur Trockene eingeeengt.

^1H -NMR-Daten in ppm (Intens.)

7.25(9.3), 7.1 breit, strukturiert (~2.0).

2.82(3.0), 2.24(3.6), 0.17(6.3), -0.20(3.7), -0.48(1.3)

^{11}B -NMR: 44.4 ppm (breit, intens.), 36.4 (schwach), -9.3 (scharf).

Vom cremefarbenen, amorph wirkenden, etherlöslichen Feststoff wurde die Ausbeute nicht bestimmt.

14) Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BNHMe } \underline{1}$ mit $\text{Li}^{\text{n}}\text{Bu}$

1.35 g (2ml, 19.2mmol) $\underline{1}$ wurden in 30 ml Pentan vorgelegt und 8.42 ml einer 2.28 m $\text{Li}^{\text{n}}\text{Bu}$ -Lösung in Hexan (19.2 mmol) zuge-
tropft. Erst bei Raumtemperatur begann ein feiner farbloser
Niederschlag unter gleichzeitiger Gasentwicklung auszufallen.
Vom abgefritteten Feststoff (1.0g) wurden NMR-Spektren in Et_2O
aufgenommen. Im ^{11}B -NMR zeigten sich breite Peaks bei 47 ppm
($\underline{2}$) und -19.8 ppm (Li-tetraalkylborate) im ungefähren Verhält-
nis 60:40. Das Filtrat ergab beim Einengen wenig viskoses Öl,
das sich schließlich in eine wachsartige Feststoffkruste umwandelte.

15) Reaktion von $\text{Me}_2\text{BNHMe } \underline{1}$ mit $\text{Li}^{\text{t}}\text{Bu}$ in Et_2O

1.35 g (2ml, 19.2mmol) $\underline{1}$ in 15 ml Et_2O wurden mit 8.5 ml
2.26 m $\text{Li}^{\text{t}}\text{Bu}$ -Lösung (19.2mmol) in Pentan versetzt. Die Reak-
tionslösung wurde über eine Fritte von Spuren eines Nieder-
schlags befreit und vollständig eingengt. Der entstehende
farblose Festkörper zeigte in Et_2O folgende NMR-Signale:

^1H -NMR: 2.80(1) $\underline{2}$, 0.15(2) $\underline{2}$; 2.90(0.2) $\underline{4}$, 0.50(0.2) $\underline{4}$;
-0.50(0.4) $\underline{3}$.

^{11}B -NMR: 44.1(breit) $\underline{2}$; 36.3, $\underline{4}$; -10.4 ppm $\underline{3}$.

In Benzol löst sich nur der Borazinanteil $\underline{4}$ merklich (NMR-spek-
troskopisch identifiziert). Der Festkörper wurde nicht ausgewo-
gen.

16) Reaktion von $\text{Me}_2\text{BNHMe } \underline{1}$ mit $\text{Li}^{\text{t}}\text{Bu}$ in Pentan

Ein Ansatz derselben Größe wie bei Versuch 15 wurde mit 15 ml
Pentan anstelle des Ethers vorgenommen. Beim Erwärmen auf Raum-
temperatur fiel allmählich ein feiner farbloser Niederschlag
aus, begleitet von lebhafter Gasentwicklung. Der abgefrittete
und im HV getrocknete Feststoff löst sich in Et_2O , jedoch nicht
in Benzol.

^1H -NMR (Et_2O): 2.82(1) $\underline{2}$, 0.15(2) $\underline{2}$; 2.87(0.05) $\underline{4}$,
0.47(0.05) $\underline{4}$; -0.50 (sehr schwach)

^{11}B -NMR: 44.6(breit) $\underline{2}$; 36.4(schwache Schulter) $\underline{4}$;
-18.1(scharfe, aber schwache Seitenbande im Peak
von $\underline{2}$) $\underline{6}$.

(Ausbeute und Analysen siehe Versuch Nr. 22)

17) Umsetzung von Li^tBu mit BMe_3

In einer Reaktionsfalle wurden 5 ml 2.30 m Li^tBu -Lösung in Pentan (11.5 mmol) eingefroren, mit 20 ml Et_2O überschichtet und 11.5 mmol BMe_3 im geeichten Teil der HV-Apparatur abgemessen und zukondensiert. Nach mehrmaligem Auftauen unter Rühren und Wiedereinfrieren verblieb eine klare farblose Lösung mit folgenden NMR-Signalen;

^1H -NMR: 0.60 (1,breit), -0.60 (1,breit); 0.88 (Reste der Li^tBu -Lösung)

^{11}B -NMR: -17.5 ppm (scharf).

Aus der eingeeengten Lösung kristallisiert 6 im Kühlschrank in großen, farblosen, weichen Kristallen.

3.1.1.3 Versuche zur Metallierung von Me_2BNHMe 1 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ 7

18) Umsetzungen im NMR-Maßstab

In NMR-Röhrchen wurden eingefüllt:

a) 72.0 mg (0.43mmol) 7, 0.225 ml einer 1.91 m Lösung von 1 in Et_2O (0.43mmol) und ca. 0.3 ml Et_2O .

b) 76.3 mg (0.457mmol) 7, 0.230 ml einer 1.99 m Lösung von 1 in Pentan (0.457mmol) und ca. 0.3 ml Pentan.

Der Inhalt des Röhrchens wurde eingefroren, die Röhrchen evakuiert und abgeschmolzen und in Intervallen von mehreren Tagen vermessen:

	1 h	7 d	8 m	
a)	^1H -NMR	$-2.66(\text{D})\} \frac{1}{2}$	$-2.66(\text{D},1)\} \frac{1}{2}$	$-2.87(0.7)\} \frac{4}{2}$
		-0.19	-0.19	-0.47(0.7)
		-0.04	-0.04	-0.18
		$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$	-0.04 $\frac{7}{2}$
b)	^{11}B -	-45.7 $\frac{1}{2}$	-45.7 $\frac{1}{2}$; -36.5 $\frac{4}{2}$	-45.7, $\frac{1}{2}$; -36.5, $\frac{4}{2}$
	^1H -NMR	$-2.66(\text{D})\} \frac{1}{2}$		$-2.66(\text{d},1)\} \frac{1}{2}$
		-0.2 (sh)		-0.17(sh)
		-0.08		-0.09
		-0.05		-0.05
	^{11}B -	-46.4 $\frac{1}{2}$		-46.4, $\frac{1}{2}$; -36.5, $\frac{4}{2}$

- c) Eine gleiche Probe wie a) (0.56 mmol) wurde dreimal für zwei Stunden auf $+60^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die Bildung von 4 beschleunigte sich dadurch etwas. Innerhalb von 24 Std. entstand neben dem Dublett bei 2.66 ppm der Peak bei 2.87 ppm mit etwa $1/3$ von dessen Intensität. Das Röhrchen explodierte nach Wochen.

19) Umsetzung in Et_2O

4.4 g 7 (26.3 mmol) wurden in 10 ml Pentan vorgelegt - wobei es sich nur teilweise löste - und 1.86 g (2.76ml, 26.3mmol) 1 in 10 ml Pentan zugetropft. Nach 30 min wurden 12 ml Et_2O zugefügt und ca. 30 min unter Rückfluß erhitzt. Der beim Abkühlen entstehende Unterdruck wurde im Laufe einer Woche aufgehoben. Massenspektroskopisch war danach im Gasraum eindeutig Methan nachzuweisen.

Eine NMR-Probe zeigte unverändertes 1 ($\delta^1\text{H}$: 2.66D, 0.2ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 45.7ppm), die doppelte Menge 4 ($\delta^1\text{H}$: 2.87, 0.47; $\delta^{11}\text{B}$: 36.4ppm) sowie 7 ($\delta^1\text{H}$: 0.06ppm).

Nachdem alles Leichtflüchtige abgezogen war - die NMR-Spektren zeigten Et_2O , Pentan, 1 ($\delta^1\text{H}$: 2.64(D), 0.20(breit); $\delta^{11}\text{B}$: 45.8 (scharf), und sehr wenig 7 und 8 ($\delta^1\text{H}$: 0.09, 0.05ppm) - wurde der feste Rückstand einer Destillation unterworfen.

Die erste Fraktion bis $78^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ (1.8g) enthielt nach NMR-Spektren 4 und 7 im Molverhältnis 1:2, die zweite (1,3g) bei $80-82^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ und dritte (0.1g) bei $82^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ bestanden aus 7 (Lit.: $80-84^{\circ}\text{C}/10^{-2}$)⁸⁶). Neben Verlusten in der Kolonne verblieben 0.8g Rückstand (7).

20) Umsetzung in Benzol

2.03 g (3ml, 28.6mmol) 1 wurden mit einer Lösung von 4.8 g (28.7 mmol) 7 in 100 ml Benzol tropfenweise versetzt. Nach sechstägigem Rühren wurde eingeeengt und danach NMR-Proben entnommen. Neben unumgesetztem 1 und wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 8 ($\delta^1\text{H}$: 0.09ppm) fand sich im Rückstand 4. ($\delta^1\text{H}$: 2.78, 0.47ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 36.4ppm), 7 ($\delta^1\text{H}$: 0.11ppm) und 8 ($\delta^1\text{H}$: 0.09ppm) ungefähr im Verhältnis 1:2:0.2.

Eine NMR-Probe wurde mit zusätzlichen 0.8 ml 1 versetzt und zugeschmolzen. Nach drei Std. bei 80°C und sechs Tagen bei Raumtempe-

ratur waren die Signale von 1 ($\delta^1\text{H}$: 2.45(D), 0.30ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 45.0ppm) verschwunden, der Peak von 7 blieb erhalten ($\delta^1\text{H}$: 0.11ppm), die Peaks von 4 ($\delta^1\text{H}$: 2.77, 0.46ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 36.2 ppm) waren stark angewachsen. Schwache Signale bei 0.08 ppm und 0.18 ppm wiesen auf 8 und gelöstes Methan(?)^{*} hin. Durch fraktionierte Sublimation bei 10^{-4} Torr im Temperaturgradienten einer IR-Lampe konnte 4 rein isoliert werden. FP: 97-98°C (Lit.: 99°C).

21) Reaktion von Me_2BNMeLi 2 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 8

124.9 mg (1.625 mmol) 2b wurden in ein NMR-Rohr eingewogen, in 0.4 ml Et_2O gelöst und mit 0.262 g (0.339ml, 1.625mmol) 8 versetzt. Wenige Minuten nach dem Vermischen begannen große, klare Kristalle auszufallen. Die NMR-Untersuchung ergab:

$\delta^1\text{H}$ -NMR: 2.67 D, 1, 0.20 breit, 1; 0.04 ppm 7.

$\delta^{11}\text{B}$ -NMR: 46.1 ppm (schmal) 1.

Nach mehreren Tagen zeigten sich Gasblasen, in den NMR-Spektren waren die Signale von 1 "geschrumpft" zugunsten neuer Peaks von 4 bei 2.90 und 0.48 ppm im ^1H - und 36.4 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum.

3.1.1.4 N-Lithio-methylaminoborane

22) N-Lithio-dimethyl-monomethylamino-boran 2a

Bei -50°C tropften zu 15,6 g (23,0ml, 220mmol) 1 in 100 ml Pentan unter magnetischem Rühren 97 ml einer 2.30 m Li^tBu -Lösung in Pentan. Nach beendetem Zutropfen wurde das Kühlbad entfernt. Zwischen -20°C und Raumtemperatur begann die Bildung eines feinen farblosen Niederschlags, die von Gasentwicklung begleitet war. Nach zwei Tagen wurde der Festkörper abgefrittet und im HV unter Rühren bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 15.7 g (92,8% d.Th) feinpulvriges, farbloses, pyrophores Me_2BNMeLi .

Sublimationspunkt $170^\circ\text{C}/<10^{-4}$ Torr (siehe Anmerkung bei 1.1.4.1).

2a löst sich in Et_2O und THF, nicht hingegen in Benzol oder Kohlenwasserstoffen.

* Bei anderen Umsetzungen in abgeschmolzenen NMR-Rohren, bei denen Methan entstehen sollte, ist ein Peak bei 0.18ppm ebenfalls zu beobachten (siehe S.53 u. 175)

2a läßt sich in evakuierten und geschlossenen Glasgefäßen zwei Stunden auf 180°C erhitzen, ohne daß NMR-spektroskopisch (in Et₂O) Zersetzungsprodukte nachweisbar wären.

Etherlösungen, die zehn Std. in abgeschmolzenen Röhrchen auf 130°C erhitzt wurden, zeigen erst dann schwache NMR-Signale von 4.

IR-Absorptionen von 2b (als Nujol/Hostaflon-Suspension) [cm⁻¹]:
2920 s, 2890 s, 2800 m, 1440 w, 1355 sh, 1335 ss, 1300 s, 1285 m,
1130 m, 1100 sh, 1080 ss, 1000 m, 922 s, 855 m, 690 m, 505 s,
460 s, 405 s, 340 m.

δ¹⁴N-NMR: +226 ppm, h(1/2) = 410 Hz.

C₃H₉BNLi (76.86)

Ber.: C 46.88 H 11.80 N 18.22 B 14.06 Li 9.03

Gef.: C 47.40 H 10.97 N 17.54 B 13.60 Li 9.09

23) N-Lithio-dimethyl-monomethylamino-boran·TMEDA 2b

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Quecksilberventil wurden vorgelegt und auf -50°C gekühlt:
13,5 g (20 ml, 192.0mmol) 1a 80 g (690mmol) TMEDA und ca. 60 ml Et₂O. Dazu tropften innerhalb von zwei Stunden 84.8 ml einer 2.25 m LiⁿBu-Lösung in Hexan unter magnetischem Rühren. Nach Entfernung der Kühlung rührte die Lösung bis zum Erreichen der Raumtemperatur weiter. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde von einer leichten Trübung abgefrittet und das Filtrat auf etwa ein Fünftel eingeeengt. Die dann vorliegende dickflüssige, farblose Suspension wurde mit 200 ml Hexan versetzt und zehn Minuten unter Rückfluß erhitzt. Beim langsamen Abkühlen im Heizbad wuchsen aus der Lösung über Nacht große, klare, farblose Kristalle, die abgefrittet und getrocknet wurden. Aus dem Filtrat wurde eine zweite Fraktion gewonnen.

Ausbeute: 25.5 g (70% d.Th) 2b.

FP: 98°C (intern), 130°C (Verflüssigung), 140°C Gasentwicklung, ab 190°C Braunfärbung und Wiedererstarren (im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen)

Bei einem Sublimationsversuch im HV zersetzt sich 2b bei ca. 100°C in 2a und TMEDA.

2b ist gut löslich in Ethern und Benzol. In Hexan ist die Löslichkeit niedriger. Werden Hexanlösungen auf 60°C erwärmt, fällt ein feiner farbloser Niederschlag aus.

2b kristallisiert aus Hexan/TMEDA 5:1 monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 9.937 \text{ \AA}$, $b = 13.751 \text{ \AA}$, $c = 18.605 \text{ \AA}$, $\beta = 104.97^\circ$)

$C_9H_{25}BN_3Li$ (193.07)

Ber.: C 55.99 H 13.05 B 5.60 N 21.76 Li 3.59

Gef.: C 55.28 H 12.63 B 5.64 N 22.15* Li 3.77

* Nach Kjeldahl bestimmt; die Verbrennungsanalyse lieferte durchweg zu niedrige Werte (15.72%)

Kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol:

(22.0g, $K = 5.1 \cdot 10^3$)

S[g]	0.1208	0.0557	dazu: 0.0467	0.113	dazu: 0.276
$\Delta[^\circ C]$	0.184	0.080	0.060	0.116	0.113
M gef.	152	161	180	226	566
$c[\text{mol l}^{-1}]$	0.02	0.01	→ 0.02	0.02	→ 0.08

3.1.2 Lithiierung anderer Aminodimethylborane

24) Lithiierung von Trimethylsilylamino-dimethylboran 9 mit LiMe in Et_2O

a. Nach dem bei den Versuchen 1 bis 4 beschriebenen "Töpler-Sperrschicht"-Verfahren wurden 3.7 g (5.0 ml, 28.6 mmol) Trimethylsilylamino-dimethylboran 9 mit 20 ml einer 1.43 m LiMe-Lösung in Et_2O (28.6 mmol) und 20 ml Et_2O als Sperrschicht umgesetzt. Nach Erreichen von Raumtemperatur waren 5.4 mmol (18.9%), nach 8 Tagen schließlich 24.0 mmol (84%) Methan entstanden. Die klare, farblose Reaktionslösung wurde bei -40°C eingeeengt und zeigte im 1H -NMR-Spektrum in Et_2O Peaks bei 0.32(2), 0.06(3) sowie kleinere Signale bei 0.15(0.7) und -0.45(breit, 0.37). Nach Entfernung alles Flüchtigen bei 20°C wurden vom klaren, hellgelben, viskosen Reaktionsprodukt NMR-Spektren in Benzol registriert:

1H -NMR: 3.23(q) Et_2O , 0.92(t, 1.91) Et_2O , 0.59(2) 14, 0.29(3.5) ppm 14.

^{11}B -NMR: 51.9(breit) 14, -20.4(scharf und schwach) 5.

Kristallisationsversuche, auch durch Digerieren mit Pentan, blieben erfolglos. Zersetzungsprodukte eines Sublimationsversuchs bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ waren BMe_3 und $(\text{MeBNSiMe}_3)_3$ (Sublimat, massenspektroskopisch identifiziert).

b. Zu 2.36 g (1.75 ml, 10 mmol) 9 in 10 ml Et_2O tropften bei -40°C 7.0 ml einer 1.43 m etherischen LiMe-Lösung (10 mmol). Nach einer Stunde Rühren wurde auf etwa ein Drittel eingeeengt und NMR-Spektren aufgenommen:

$^1\text{H-NMR}$: 0.32(2) $\frac{14}{4}$, 0.05(3) $\frac{14}{4}$, 0.00(5.6) $\frac{15}{2}$, -0.42(6.0) ppm $\frac{15}{2}$
 nach 24 h bei -40°C 0.32(2) $\frac{14}{4}$, 0.05(3) $\frac{14}{4}$, 0.00(5) $\frac{15}{2}$, -0.42(4.8) ppm $\frac{15}{2}$
 nach 6 Tagen bei RT 0.32(2) $\frac{14}{4}$, 0.05(3) $\frac{14}{4}$, 0.00(0) $\frac{15}{2}$, -0.42(0.4) ppm $\frac{15}{2}$
 $^{11}\text{B-NMR}$ - der ersten Probe: 48.2 ppm (breit und von Seitenbande des Signals bei -10.1 teilweise verdeckt) $\frac{14}{4}$, -10.1 ppm $\frac{15}{2}$, -21.1 ppm $\frac{5}{2}$.

25) Umsetzung von Trimethylsilylamino-dimethylboran mit LiMe und TMEDA in Et_2O

Analog zu Versuch 24a mit einer zusätzlichen Sperrschicht von 10 ml (ca. 60 mmol) TMEDA.

Nach dem Auftauen waren 24.9 mmol (87%), nach 27 Stunden Rühren bei Raumtemperatur schließlich 27.2 mmol (95%) Methan entstanden. Die über eine Glasfritte von einer Trübung befreite Reaktionslösung wurde bei -40° bis 0°C eingeeengt. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthielt dann neben den Ethersignalen nur die Peaks von TMEDA bei 2.38 und 2.21 ppm und Singulets bei 0.11(2) und 0.08(3) ppm. Aus dem nahezu lösungsmittelfreien Rohprodukt kristallisierten nach Zugabe von 10 ml Pentan bei -20°C farblose Kristallnadeln. Nach dem Abfritten und Trocknen im Vakuum wurden von den farblosen, zerfließlichen Kristallen (2.8 g, 10.4 mmol, 36%) NMR-Spektren registriert.

$^1\text{H-NMR}$ in Benzol: 1.83 (13.0) TMEDA, 1.73 (5.0) TMEDA, 0.56 (5.8)

B-CH_3 , 0.34 (9.0) Si-CH_3 ppm. TMEDA: $\text{Me}_2\text{B-N-SiMe}_3=1.14:1$

$^{11}\text{B-NMR}$ in Benzol: 44.6 ppm (breit).

Die Kristalle zeigten nach mehrstündigem Trocknen am HV bei 0°C folgende $^1\text{H-NMR}$ in Et_2O : 2.40 (4.16) TMEDA, 2.25 (12.5) TMEDA, 0.18 (6), 0.04 (9) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ in Et_2O : 45.5 ppm (breit), 51.0 (schwach, breit). Bei Raumtemperatur zerfließen die Kristalle allmählich zu einer honigartigen Flüssigkeit. Elementaranalysen wurden deshalb nicht durchgeführt.

* Intensität wegen der Anwesenheit von TMS intern nicht bestimmbar.

$\frac{15}{2} = [\text{Me}_3\text{BNHSiMe}_3]\text{Li}$

26) Umsetzung von Trimethylsilylamino-dimethylboran mit Li^tBu in Pentan

Zu 6.40 g (8.65 ml, 49.6 mmol) 9 in 50 ml Pentan tropften bei -40°C 30 ml einer 1.65 m Li^tBu -Lösung in Pentan (49.5 mmol). Nachdem die klare Reaktionslösung unter Rühren Raumtemperatur erreicht hatte, fiel allmählich ein feiner, farbloser Niederschlag (3.6 g) aus. Abgefrittet und getrocknet war er schlecht löslich in Et_2O und wies ^1H -NMR-Signale bei 0.05(2) und -0.50(1) ppm auf. Aus dem eingengten Filtrat fielen bei -20°C wenige Kristalle aus, mit ^1H -Resonanzen in Et_2O bei 0.61(1) und -0.63(1) ppm und eine ^{11}B -Resonanz bei -16.9 ppm 6. Das Filtrat zeigte $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bei 52.6 (stark, scharf) 9, 38.5 (schwach, breit) (MeBNSiMe_3)₃ (?) -17.2 ppm 6 und -22.4 ppm 5. Nach vollständigem Einengen zeigte eine Probe in Benzol/ Et_2O dieselben ^{11}B -Verschiebungen. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

27) Lithiierung von Trimethylsilylamino-dimethylboran mit Li^tBu in Et_2O /Pentan

In gleicher Weise wie bei Versuch 26 wurden 7.4 g (10.0 ml, 58 mmol) 9 in 50 ml Et_2O mit 35 ml einer 1.65 m Li^tBu -Lösung in Pentan (57.8 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach mehrtägigem Rühren bei RT wurde bei -40°C vollständig eingengt. Das viskose Rohprodukt verlor bei 40°C im HgV weiter Ether. Danach zeigte ein ^1H -NMR-Spektrum folgendes Flächenverhältnis: 3.16(Quart., 2.4) Et_2O , 0.88(Trip., 3.6) Et_2O , 0.58(S, 5.8) B-CH_3 , 0.24(S, 9.0) Si-CH₃. Wiederholte Zugabe von Hexan und Abziehen alles Flüchtigen ergab schließlich einen hellgelben Festkörper, der schließlich von allem in Hexan Löslichen durch Absaugen befreit, im HV getrocknet (3.8 g, 48% ber. für solvatreies Produkt) $\delta^1\text{H}$ -Werte in Benzol bei 0.56(2) und 0.23(3) ppm - keine Et_2O -Signale mehr- in Et_2O bei 0.33(2) und 0.07(3) ppm hatte. Im ^{11}B -Spektrum zeigte sich in Benzol wie in Et_2O ein breites Signal bei 51.0 ppm. Es gelang nicht, den Festkörper unzersetzt zu sublimieren, lediglich ein "Überstauben" wie bei 2a bei $120\text{--}130^\circ\text{C}/10^{-4}$ läßt sich erreichen.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NBLSi}$ (135.02)

Ber.: C 44.48 H 11.20 N 10.37 B 8.01 Li 5.14

Gef.: C 43.89 H 10.43 N 9.22 B 7.89 Li 5.15

28) Lithiierung von 2,2-Dimethylhydrazino-dimethylboran $\underline{10}$ mit LiMe in Et $\underline{2}$ O

a. Nach dem Töpler-Sperrschicht-Verfahren wurden 3.55 g (5.0 ml, 35 mmol) $\underline{10}$ mit 23.3 ml einer 1.50 m etherischen LiMe-Lösung (35 mmol) und 30 ml Et $\underline{2}$ O als Sperrschicht zur Reaktion gebracht. Bis zum Erreichen von Raumtemperatur waren 26.2 mmol (75%) Methan entwickelt worden. Nach dreitägigem Rühren belief sich die Methanmenge auf 27.0 mmol (77%). Der inzwischen ausgefallene farblose, feinkristalline Niederschlag wurde abgefrittet und im HV getrocknet. Ausbeute 1.5 g (40.5%).

Das Produkt war in Benzol unlöslich, in THF zeigte es $\delta^1\text{H}$ -Werte bei 2.48(6) ppm $\underline{12}$ 2.40(1.3, breit), 0.28(3), 0.03(3) ppm $\underline{12}$, -0.40(0.5) ppm, sowie ein breites ^{11}B -NMR-Signal bei 42.9 ppm $\underline{12}$, begleitet von einer sehr schwachen Resonanz bei -3.5 ppm.

Die ^1H -NMR-Verschiebungen des Filtrats lagen bei 2.54(6), 2.50(0.8), 2.46(0.8), 0.33(3), 0.10(4), -0.40(6) ppm.

^{11}B -Resonanzen traten bei 42.3 ppm (stark) $\underline{12}$, -3.2 ppm (sehr schwach), -10.0 ppm (mittel) und -21.1 ppm (schwach) auf.

b. Zu 1.05 g (1.5 ml, 10.5 mmol) $\underline{10}$ in 15 ml Et $\underline{2}$ O tropften bei -40°C 7.0 ml (10.5 mmol) 1.50 m etherische LiMe-Lösung. Nach einstündigem Rühren bei -40°C und Einengen auf ein Drittel wurden NMR-Proben entnommen:

	$\underline{12}$	$\underline{13}$	$\underline{12}$				$\underline{12}$	$\underline{2}$
^1H -NMR	2.55	2.45	0.33	0.10	-0.04	-0.21	-0.40	0.50 ppm
zu Beginn	(6.0)	(1.1)	(3.0)	(3.0)	(-)	(-)	(2.7)	(0.4)
nach 5 d bei -20°C	(6.0)	(0.7)	(3.0)	(3.0)	(0.4)	(0.5)	(2.8)	(1.9)
nach 12 d, zuletzt 2 Std bei +60°C	(6.0)	(0.5)	(3.0)	(3.0)	(0)	(1.0)	(0)	(2.5)

^{11}B -NMR: 42.3 ppm $\underline{12}$, 5.7(schwach), -3.2(schwach), -10.1 ppm $\underline{13}$, -21.1 ppm $\underline{2}$. Hierbei traten die Signale bei 5.7 und -3.2 ppm erst nach 5 Tagen auf, die Peaks bei -3.2 und -10.1 ppm verschwanden im Laufe der zwölf Tage.

29) Umsetzung von 2,2-Dimethylhydrazino-dimethylboran $\underline{10}$ mit LiMe und TMEDA in Et $\underline{2}$ O

Ein Ansatz gleicher Größe wie bei Versuch 28a versehen mit einer zusätzlichen Sperrschicht von 10 ml (ca. 60 mmol) TMEDA wurde wie dort zur Reaktion gebracht. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur waren 29.3 mmol (84%) Methan entstanden, nach 24 Stunden 30.5 mmol (87%), nach sechs Tagen 30.6 mmol (87.5%). Ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag wurde abgefrittet, im HV getrocknet und durch Einengen des Filtrats eine zweite, gleiche Fraktion gewonnen. Ausbeute 3.2 g (56%, ber. für $\text{Me}_2\text{B-NLiMe}_2 \cdot 0.5 \text{ TMEDA}$)

^1H -NMR in Et_2O : 2.50(6.0), 2.31(2.7), 2.15(7.4), 0.23(3.0), 0.09(3.0) ppm.
 ^{11}B -NMR in Et_2O : 43.2 ppm in Benzol: 44.75(breit).

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_3\text{BLi}$ (164.01) ($\text{Me}_2\text{BNLiNMe}_2 \cdot 0.5 \text{ TMEDA}$)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{BLi}$ (222.11) ($\text{Me}_2\text{BNLiNMe}_2 \cdot 1 \text{ TMEDA}$)

Ber. (1 TMEDA): C 54.08 H 12.71 N 25.22 B 4.87 Li 3.12
 Ber. (0.5 TMEDA): C 51.26 H 12.29 N 25.62 B 6.59 Li 4.22
 Gef.: C 50.80 H 12.00 N 25.22 B 6.48 Li 4.20

30) Umsetzung von 2,2-Dimethylhydrazino-dimethylboran mit Li^tBu in Pentan

3.5 g (5.0 ml, 35 mmol) 10 wurden in 40 ml Pentan vorgelegt und bei -40°C unter Rühren mit 21.1 ml einer 1.66 m Li^tBu -Lösung in Pentan (35 mmol) innerhalb von drei Stunden versetzt. Ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag fiel aus, der auch bei Raumtemperatur bestehen blieb. Dieser wurde abgefrittet und im HV getrocknet. Das Filtrat erwies sich im ^1H -NMR-Spektrum als reines Pentan. Die Ausbeute von 12 betrug 2.5 g (68%).

"Sublimation": $120^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr (unvollständig, wie 2 und 14)
 ^1H -NMR(in THF): 2.49(6.0), 0.30(3.0) 0.05(3.0) ppm
 ^{11}B -NMR(in THF): 42.6 ppm

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{BLi}$ (105.91)

Ber.: C 45.37 H 11.42 N 26.45 B 10.21 Li 6.55
 Gef.: C 48.74 H 11.78 N 26.33 B 10.24 Li 6.45

31) Umsetzung von 2,2-Dimethylhydrazino-dimethylboran mit Li^tBu in Et_2O /Pentan

Ein Ansatz in gleicher Größe (35 mmol), nur mit 40 ml Et_2O statt Pentan, wurde wie vorstehend zur Reaktion gebracht. Auch hier entstand ein farbloser Niederschlag, der abgefrittet und getrocknet 2.6 g (71% d.Th. für $\text{Me}_2\text{BNLiNMe}_2$) wog und unlöslich in Benzol war. FP.: 220°C (Zers.)

"Sublimation": schwaches Überstauben bei $120^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr (analog 2)

$^1\text{H-NMR}$ (in THF): 2.48(6.0), 0.30(3.0), 0.05(3.0) ppm, keine Et_2O -Signale

$^{11}\text{B-NMR}$ (in THF): 42.6 ppm

$^{11}\text{B-NMR}$ (in CH_3CN /Benzol) 45.0 ppm ($\approx \underline{10}$)

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{BLi}$ (105.91)

Ber.: C 45.37 H 11.42 N 26.45 B 10.21 Li 6.55

Gef.: C 47.02 H 11.31 N 25.10 B 10.10 Li 6.59

32) Reaktion von N-H-Tetramethyldiborylamin $\underline{11}$ mit LiMe in TMEDA/ Et_2O

Nach dem Töpler-Sperrschicht-Verfahren wurden 2.11 g (3.0 ml, 21.8 mmol) $\underline{11}$ mit 80 ml einer 0.273 m LiMe-Lösung in Et_2O (21.8 mmol) und je 25 ml Et_2O und TMEDA als Sperrschicht umgesetzt. Nach vollständigem Auftauen auf Raumtemperatur konnten 0.3 mmol Methan (1.5%) abgetöplert werden. Diese Menge konnte 24 Std. später auch durch ca. einstündigem Rückflußkochen nicht vergrößert werden. Eine Trübung wurde durch Abfritten entfernt, und die Lösung danach bei -20°C auf zwei Drittel eingeeengt. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt außer den Resonanzen für Et_2O und TMEDA folgende Peaks: 0.35(3), 0.21(3), -0.35 mit Schulter bei -0.46 (zus. 9.9) ppm. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte lagen bei 49.4 (intensiv, breit), 2.6 und -10.7 ppm. Nach zwei Wochen tauchten zwei zusätzliche Signale bei 34.6 und -9.2 ppm auf. Bei Zugabe von CH_3CN blieb ein scharfes Signal bei 47.2 sowie die bei 34.9 (breit) und -9.2 ppm. Nach weiterem Einengen der Lösung auf ein Drittel ihres Volumens kristallisierten bei -20°C farblose Kristalle, die abgefrittet und im HV getrocknet wurden. Die $^{11}\text{B-NMR}$ -Verschiebung des Filtrats lag bei 3.5 ppm (scharf). Der Feststoff (3.8 g) zeigte ^1H -Resonanzen bei 2.35(6.6), 2.21(18.6), 0.35(3), 0.21(3), -0.37 (10.5) ppm, sowie $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale bei 49.7, -9.0, -10.7 ppm (LM: Et_2O). IR: $\nu_{\text{NH}} = 3335 \text{ cm}^{-1}$ [Nujol/Hostaflon].

$\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{B}_2\text{Li}$, $[\text{Me}_3\text{BNHBMe}_2]\text{Li} \cdot 1.5 \text{ TMEDA}$ (293.06)

Ber.: C 57.38 H 13.76 N 19.12 B 7.38 Li 2.37

Gef.:* C 53.09 H 12.66 N 17.77 B 7.03 Li 2.17

* Die C, H und N-Werte liegen alle um 8% zu niedrig, ergeben aber ein CHN-Verhältnis von 7:20:2.

33) Reaktion von N-H-Tetramethyldiborylamin 11 mit Li^tBu in Pentan

Zu 1.96 g (2.8 ml, 20.0 mmol) 11 in 50 ml Pentan tropften bei -40°C innerhalb einer Stunde 8.7 ml einer 2.3 m Li^tBu-Lösung in Pentan (20.0 mmol) verdünnt mit 10 ml Pentan. Erst als die Mischung unter Rühren Raumtemperatur erreichte, fiel allmählich ein farbloser Niederschlag aus. Das Massenspektrum einer Probe aus dem Gasraum, die nach zweitätigem Rühren entnommen wurde, zeigte die Abwesenheit von Isobutan an. Der Niederschlag wurde abgefrittet und im HV getrocknet, das Filtrat war reines Lösungsmittel. NMR-Werte des Feststoffs (1.3 g) in Et₂O gelöst:

¹H-NMR: 2.86(1.0 breit) ppm, 0.16(9.0) ppm (Me₂B⁺NH⁻Li⁺, 17?), 0.63(4.2), -0.53 und -0.58(zus.5.5) ppm 5 und 6. ¹¹B-NMR: 48(breit) ppm 17 (?), -18.0 ppm 6, -21.5 ppm 5.

¹¹B-NMR(mit CH₃CN): 47.6(scharf) ppm 19(?), 35.0(breit) ppm, ein Borazin(?), -5.2 ppm, -16.5 ppm 6 und -19.1 ppm 5.

34) Reaktion von N-H-Tetramethyldiborylamin 11 mit Li^tBu in Pentan/Et₂O

1.96 g (2.8 ml, 20.0 mmol) 11 in 20 ml Et₂O wurden bei -40°C unter Rühren tropfenweise mit 12.9 ml einer 1.55 m Li^tBu-Lösung (20.0 mmol) in Pentan versetzt. Nach Erreichen von Raumtemperatur wurde noch einen Tag gerührt, dann auf die Hälfte eingeeengt.

δ¹H: 0.61(3.5) 6, 0.31, 0.25(zus.4.2) -0.33 ppm (?), -0.40 ppm (?), -0.50(zus.6.0) ppm 6.

δ¹¹B: 52.5(breit) 17 (?), 34.7(breit) ein Borazin?, -8.1 ppm (?), -11.0 ppm (?) und -17.4 ppm 6.

Es wurde keine Gasentwicklung beobachtet.

Der Metallierungsversuch schlug fehl, 6, 17, ein Borazin (MeBNLi)₃ sowie unidentifizierte Borate entstanden statt dessen.

35) Lithiierung von Aminodimethylboran 19 mit LiMe in TMEDA/Et₂O

Nach dem Töpler-Sperrschicht-Verfahren (Versuche 1-4) wurden 1.61 g (28.2 mmol) 19 (einkondensiert) mit 20.8 ml einer 1.35 m etherischen LiMe-Lösung (28.1 mmol) und je 20 ml Et₂O und TMEDA

als Sperrschicht zur Reaktion gebracht. Nach dreimaligem Auftauen unter Rühren und Wiedereinfrieren waren 19,3 mmol (68.7%) Methan entstanden, in sechs Tagen wurde ein Endwert von 27.9 mmol (99.4%) erreicht. 1.5 g eines feinpulvrigen, farblosen Niederschlags wurden abgefrittet und im HV getrocknet.

^1H -NMR in THF: 2.35(5) TMEDA, 2.18(12) TMEDA, 0.1(2.5 breit, unstrukturiert) 17 (?), -0.7(4.0, Quart. $J_{11\text{BCH}} = 3.9 \text{ Hz}$) ppm, 5.

^{11}B -NMR in THF: -19.6 ppm (scharf), 5.

Das Filtrat zeigte nach Einengen auf die Hälfte, Versetzen mit 10 ml Hexan und neuerlichem Einengen auf ein Drittel neben TMEDA- und Hexan-Signalen im ^1H -NMR-Spektrum Peaks bei 2.65(1.0, breit) 0.13(6.4, Schulter bei 0.11) und ein breites ^{11}B -NMR-Signal bei 48.1 ppm (HWBr. ca. 600 Hz), 17·TMEDA (?). Bei -20°C bildeten sich allmählich farblose Kristallnadeln, die abgefrittet wurden und beim Versuch, sie im HV zu trocknen, langsam zerflossen. Sie waren weder durch Digerieren mit Pentan oder Et_2O noch durch Kühlen zurückzugewinnen.

36) Lithiierung von Aminodimethylboran 19 mit Li^tBu in Pentan

1.87 g (32.8 mmol) 19 in 20 ml Pentan wurden bei -40°C langsam mit 21.2 ml 1.55 M Li^tBu -Lösung in Pentan (32.8 mmol) versetzt. Nach Entfernung der Kühlung wurde noch fünf Tage gerührt, dann eingengt, der farblose Niederschlag abgefrittet, kurz im HV getrocknet, ausgewogen (2.1 g) und NMR-spektroskopisch in Et_2O untersucht: $\delta^1\text{H}$: 0.61(1, breit) ppm 6, 0.16(1.1) ppm 17, -0.52(1.2, breit) ppm 5 und 6. $\delta^{11}\text{B}$: 49.6(breit, intensiv) 17, -17.2(mittel) ppm 6 und -20.1(mittel) ppm 5.

37) Lithiierung von Aminodimethylboran 19 mit Li^tBu in Pentan/ Et_2O

Zu 2.10 g (36.8 mmol) 19 in 30 ml Et_2O tropften unter Rühren bei -40°C langsam 23.7 ml einer 1.55 M Li^tBu -Lösung in Pentan (36.75 mmol). Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde von einer Trübung abgefrittet (0.3 g). Das auf ein Viertel seines Volumens eingeeengte Filtrat zeigte folgende NMR-Signale:

$\delta^1\text{H}$: 3.07(1.0,breit) ppm, 0.17(4.3) ppm 17, 0.60(5.0,breit) ppm 6,
-0.57 mit Schulter bei -0.61 (zus.7.5,breit) ppm 5 und 6.
 $\delta^{11}\text{B}$: 49.8(breit),intensiv) ppm 17, -18.6(mittel) ppm 6 und -21.6
(mittel) ppm 5.

38) Reaktion von BMe_3 mit Lithiierungsprodukten nach Versuch 37

0.48 g((8.4 mmol) 19 in 10 ml Et_2O wurden mit 5.4 ml 1.55 m
 Li^tBu -Lösung in Pentan (8.4 mmol) umgesetzt (wie Versuch 37). Auf
die 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührte Reaktionsmischung kon-
densierte man -196°C 8.4 mmol BMe_3 auf. Durch wiederholtes Auf-
tauen unter Rühren und Wiedereinfrieren wurde gut durchmischt und
die Lösung untersucht.

$\delta^1\text{H}$ der aufgetauten Reaktionsmischung: 0.60(3.0) 6, 0.37,0.30,0.24
(zus.3.5) ppm 16 (?), -0.37, -0.40(zus.9.4) ppm 5, 6 und 16;
 $\delta^{11}\text{B}$: 48.5(breit) ppm 16, -9.3,-10.7(beide intensiv) ppm 16 (?),
-17.8 ppm 6, -21.0 ppm 5(beide schwach).

Eingeengt auf ca. 1 ml, wies der Ansatz nurmehr $\delta^{11}\text{B}$ -Werte auf bei
34.0(breit) ppm (MeBNLi)₃ (?), -17.6 ppm 6 und -20.7 ppm 5,
 $\delta^1\text{H}$ bei 0.63(6.5) ppm 6, 0.25(5.0)ppm (MeBNLi)₃ (?), -0.45 und
-0.53(zus.20) ppm 5 und 6.

3.1.3 Reaktionen mit anderen Metallierungsreagenzien

39) Reaktion von 1,8,10,9-Triazaboradekalin 21 mit zwei Äquivalenten Methylmagnesiumiodid in Et₂O

0.65 g (4.6 mmol) 21 wurden nach dem Töpler-Sperrschicht-Verfahren mit 20.0 ml einer 0.50 m etherischen MeMgI-Lösung und 25 ml Et₂O als Sperrschicht umgesetzt. Sofort nach dem Schmelzen der Reaktionsmischung setzte eine heftige Gasentwicklung ein. Nach deren Abklingen (12 Std.) waren insgesamt 9.1 mmol (99%) Methan entstanden. Die Gasentwicklung wurde begleitet vom Ausfallen eines feinen farblosen Niederschlags, der abgefrittet, mit Et₂O gewaschen und getrocknet wurde und sich weder in Benzol noch in Et₂O oder THF merklich löste. Ausbeute 1.0 g (34% ber. für (TABD)₂Mg₃I₂·0.5 Et₂O). FP.: > 350°C, ab 280°C Zersetzung.

Das Filtrat wurde eingeeengt, es bestand vorwiegend aus überschüssigem Grignard-Reagens. Ein ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte ein extrem breites Signal bei 29.5 ppm ($h(1/2) \approx 2000$ Hz).

Die Analysendaten des Feststoffes stimmen am besten überein mit der Zusammensetzung (TABD)₂Mg₃I₂·0.5 Et₂O*

C₁₄H₂₉N₆BMg₃I₂O_{0.5} (637.79)

ber.: C 26.37 H 4.58 Mg 11.44 I 39.79

gef.: (C 22.68)** H 4.66 Mg 10.72 I 39.98

40) Reaktion von 1,8,10,9-Triazaboradekalin 21 mit zwei Äquivalenten Methylmagnesiumchlorid in Et₂O

Wie vorstehend wurden 0.49 g (3.5 mmol) 21 mit 20 ml einer 0.45 m etherischen MeMgCl-Lösung (9.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Beim Auftauen der Reaktionsmischung begann lebhaft Gasentwicklung und ein Niederschlag fiel aus. Es entstanden 7.17 mmol (102 %) Methan. Nach Abfritten, Nachwaschen mit Et₂O und Trocknen im HV lagen 0.6 g (2.0 mmol, 58.4 %) eines feinpulvrigen, farblosen Festkörpers vor, der nahezu unlöslich in

* TABDH₂ = 21

** Mehrfachbestimmungen von diesem und anderen Produkten zeigten, daß C- und vor allem N-Werte unzuverlässig sind und im allgemeinen zu niedrig ausfallen.

Benzol, Et₂O und THF war (Fp.: > 350°C, ab 240°C Zersetzung unter Braunfärbung). Im Filtrat war nurmehr die überschüssige Grignard-Verbindung nachzuweisen.

TABD Mg₂Cl₂·0.5 Et₂O

C₈H₁₇N₃BMg₂Cl₂O_{0.5} (293.6)

ber.: C 32.72 H 5.84 Mg 16.65 Cl 24.23

gef.: (C 29.33) H 5.91 Mg 16.95 Cl 26.02

41) Reaktion von 1,8,10,9-Triazaboradekalin mit zwei Äquivalenten Methylmagnesiumiodid in Et₂O/THF

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Quecksilberventil wurden unter magnetischem Rühren bei Raumtemperatur 2.74 (19.7 mmol) 21 in 100 ml THF gelöst, mit 50 ml einer 1.25 m etherischen MeMgI-Lösung (62.5 mmol) und weiteren 150 ml THF versetzt. Von starker Gasentwicklung begleitet, entstand sofort ein farbloser, feiner Niederschlag. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde dieser abgefrittet und mehrere Stunden im HV bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 10.0 g (120 % bezogen auf eingesetztes 21, 39 % bez. auf eingesetztes MeMgI) MgI₂·2 THF

C₈H₁₆O₂MgI₂ (422.34)

ber.: C 22.75 H 3.82 Mg 5.76 I 60.10

gef.: C 20.66 H 3.63 Mg 6.20 I 57.00

Das Filtrat wurde im HV vom Lösungsmittel weitgehend befreit, wobei ein farbloser, amorph wirkender Feststoff ausfiel. Die abgefrittete und im HV weiter getrocknete benzollösliche Substanz zeigte ein sehr breites ¹¹B-NMR-Signal bei 27.8±2 ppm (h(1/2)≈1000 Hz). ¹H-NMR-Signale lagen bei 3.75(6) und 1.45(6) ppm (THF) sowie 3.00(8) und 1.95(4) ppm. Analysenwerte des Feststoffes (2.4 g, 70 %)

"(TABD)₂₄Mg₂₅I₂"

C₁₄₄H₂₈₈N₇₂B₂₄Mg₂₅I₂ (4149.46)

ber.: C 41.68 H 7.00 Mg 14.65 I 6.12

gef.: C(37.69) H 5.34 Mg 14.08 I 5.85

Das neue Filtrat enthielt nur noch überschüssige Grignard-Verbindung.

42) Reaktion von Tris(monomethylamino)boran, $\underline{22}$, und Methylmagnesiumiodid (1:3)

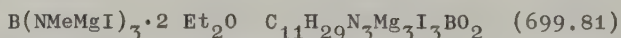
a) in Et_2O

Analog Versuch 41 wurden 0.89 g (1 ml, 8.8 mmol) $\underline{22}$ mit 20.0 ml einer 1.35 m MeMgI -Lösung in Et_2O (27.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Beim Auftauen setzte schon früh eine starke Gasentwicklung ein. 17.5 mmol Methan (66.3%, 63.7 % in einem zweiten Versuch) waren nach zwölfstündigem Rühren entstanden; die Reaktionslösung bestand nun aus zwei Phasen. Die leichtere, leichtbewegliche schied bei -60°C feine, farblose Kristalle aus, die in einer gekühlten Fritte abgesaugt und im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 0.9 g (15%) Feststoff A. Das Filtrat war nahezu Mg - und I -frei.

Die viskose untere Phase bildete beim Trocknen im HV einen amorph aussehenden, festen "Schaum", der schließlich zu Pulver zerfiel. Ausbeute 2.9 g (45%) Feststoff B.

Beide Festkörper wurden bei 60°C sechs Stunden im HV getrocknet, dann analysiert und IR-spektroskopisch vermessen. Sie waren unlöslich in Benzol und schlecht löslich in Et_2O und THF und lieferten keine NMR-Spektren. Das IR-Spektrum des Feststoffes A zeigte im Gegensatz zu dem des Festkörpers B keine ν_{NH} -Bande mehr.

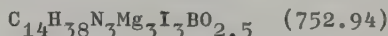
Feststoff A:



ber.: C 18.88 H 4.18 N 6.00 Mg 10.42 I 54.40

gef.: C(15.08) H 3.91 N(4.97) Mg 10.47 I 54.68

Feststoff B:



ber.: C 22.33 H 5.09 N 5.58 Mg 9.69 I 50.56

gef.: (C 20.82) H 5.06 (N 5.63) Mg 9.77 I 49.37

1.97 g (2.6 mmol) des Feststoffes aus der unteren Phase in 20 ml Et_2O wurden mit 8.0 ml einer 1 m MeOH -Lösung in Et_2O bei -10°C reprotoniert. Nach zwölfstündigem Rühren wurde abgefrittet und das Filtrat bei -30°C auf 1 ml eingengt. Es zeigte in Benzol

* (z.Vgl. $\text{B}(\text{NMeMgI})_3 \cdot 3 \text{Et}_2\text{O} \quad \text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Mg}_3\text{I}_3\text{BO}_3 \quad (773.95)$)

ber.: C 23.28 H 5.08 N 5.43 Mg 9.42 I 49.19)

außer den Ethersignalen zwei Singulettts im ^1H -NMR-Spektrum bei 2.80(1) und 0.47(1) ppm, sowie ein breites Signal bei 36.2 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum. Es war also Hexamethylborazin $\frac{4}{5}$ entstanden.

b) in THF/ Et_2O

Im "Töpler-Sperrschicht-Verfahren" wurden 0.89 g (1 ml, 8.8 mmol) 22 mit 20.0 ml einer 1.35 m etherischen MeMgI -Lösung (27.0 mmol) ungesetzt, wobei die Sperrschicht aus 35 ml THF bestand. Die Gasentwicklung setzte erst nahe 0°C ein, unter Bildung eines feinen, farblosen Niederschlags. Nach 48 Std. waren 21.2 mmol (80.2 %) Methan entstanden.

Der abgefrittete und im HV getrocknete Festkörper bestand nach elementaranalytischen Daten vorwiegend aus $\text{MgI}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (1,5 g,

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{MgI}_2$ (422.34)

ber.: C 22.75 H 3.82 Mg 5.76 I 60.10

gef.: C 20.04 H 4.13 Mg 5.01 I 51.34

3.5 mmol). Aus dem auf ein Drittel eingeeengten Filtrat schieden sich bei -20°C farblose Kristalle ab, die in einer gekühlten Fritte isoliert und im HV getrocknet wurden. Dabei zerfielen sie zu einem farblosen Pulver. NMR-Spektren konnten nicht erhalten werden.

Analysenwerte:

gef.: (C 30.92) H 6.80 (N 13.70) Mg 14.65 I 18.12

das entspricht ungefähr $\text{C}_{(13)}\text{H}_{34}\text{N}_{(5)}\text{Mg}_3\text{I}_{0.7}$.

Die korrespondierende, völlig iodfreie Spezies wäre theoretisch $[\text{B}(\text{NMe})_3]_2\text{Mg}_3 \cdot 2 \text{ THF}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Mg}_3\text{B}$.

43) Reaktion von 2-Monoethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 23 mit MeMgI

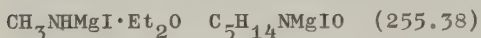
a) in Et_2O

1.03 g (1.0 ml, 8.2 mmol) 23 wurden nach dem "Töpler-Sperrschicht-Verfahren" mit 6.5 ml einer 1.3 m etherischen MeMgI -Lösung (8.45 mmol) zur Reaktion gebracht. Eine sichtbare Gasentwicklung setzte erst nahe 0°C ein, wobei sich zwei Phasen bilde-

ten. Nach zwanzigstündiger Reaktion waren 1.56 mmol (19.1%; 22.8% in einem zweiten Versuch) Methan entstanden.

Die obere Phase wurde abgetrennt, bei -40°C vom Ether befreit und NMR-spektroskopisch vermessen; $\delta^{11}\text{B}$ (in Benzol): 32.2 ppm $\delta^1\text{H}$: 2.98(4), 2.54(6) und 0.17(3) ppm. (ca. 0.4 ml, 40%). Die viskose untere Phase wurde im HV getrocknet. Es verblieben 0.7 g (33%) eines feinpulvrigen, farblosen Feststoffes mit einem Zers.p. von etwa 200°C . Ein IR-Spektrum enthielt eine ν_{NH} -Bande bei 3240 cm^{-1} , ein sehr breites Signal im ^1H -NMR-Spektrum des ein wenig in Benzol löslichen Festkörpers lag bei 2.61 ppm, eine ^{11}B -Resonanz konnte nicht gefunden werden.

Analysendaten:

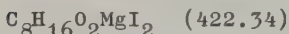


ber.: C 23.52 H 5.53 N 5.48 Mg 9.52 I 49.69

gef.: (C 22.10) H 5.42 N 5.82 Mg 9.62 I 47.87

b) in THF/ Et_2O

Ein Ansatz derselben Größe wie in a) wurde wie dort mit zusätzlich 30 ml THF als Sperrschicht zur Reaktion gebracht. Wieder setzte die Methanentwicklung (5.70 mmol , 69.6%) bei 0°C ein, war aber jetzt von Niederschlagsbildung begleitet. Der Niederschlag erwies sich nach Abfröhen und Trocknen im HV (1.75g , 50%) elementaranalytisch als $\text{MgI}_2 \cdot 2\text{ THF}$.



ber.: C 22.75 H 3.82 Mg 5.76 I 60.10

gef.: C 18.63 H 3.59 Mg 6.22 I 59.5 (B- und N-frei)

Fraktioniertes Kondensieren des Filtrates ergab nach einer $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ -Fraktion (von -40°C nach -196°C) eine zweite Fraktion (RT nach -196°C), 0.3 ml , die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bei -32.2 und -24.7 ppm aufwies und ^1H -Resonanzen bei 2.97(4), 2.52(6) und 0.18(3) ppm 24 sowie schwächere Signale bei 2.95, 2.70 und 2.57 ppm (23) zeigte; 24 = $(-\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BMe}$. Aus dem hochviskosen Kondensationsrückstand konnte kein kristalliner Festkörper gewonnen werden. In Benzol gelöst, ergaben sich breite Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 32.2 (intensiv), 28.8 (mittel) und 24.8 (schwach) ppm.

Eine Verhältnisanalyse zeigte ein Mg:I-Verhältnis von 1:0.03 an.

44) Umsetzung von Dimethyl-monomethylamino-boran 1 mit MeMgI in Et₂O

Analog Versuch 41 wurden 2.03 g (3.0 ml, 28.6 mmol) 1 mit 14.5 ml einer 1.97 m etherischen MeMgI-Lösung (28.6 mmol) und 20 ml Et₂O als Sperrschicht zur Reaktion gebracht. Nach dem Schmelzen und Vermischen der Edukte entstanden 5.2 mmol (18%) Methan. Innerhalb von 9 Tagen erhöhte sich die Menge auf 18.3 mmol (64%). Die klare Reaktionslösung wurde bei -40°C auf ein Viertel eingengt und ca. 10 ml Pentan aufkondensiert. Dabei fiel ein farbloser, feiner Niederschlag aus, der abgefrittet und getrocknet wurde. Ausbeute 7.6 g.

In seinem IR-Spektrum wurde eine sehr schwache $\nu_{\text{N-H}}$ -Bande bei 3240 cm⁻¹ beobachtet, im ¹¹B-NMR-Spektrum trat ein breites Signal bei 49.5 ppm (in Et₂O) auf. $\delta^1\text{H}$ -Werte in Benzol: 3.67 (Quart., 4), 1.02(T,6) ppm (Et₂O); 2.83 ppm mit Schulter bei 2.68 ppm (breit, zus. 3), 0.48(3.5) ppm; NMe:BMe = 3:3.5, in THF (vor allem Et₂O-Signale von LM-Seitenbanden überdeckt): 2.70 ppm, 0.35 ppm.

Analysendaten:

Me₂NMeMgI·Et₂O C₇H₁₉NBMgIO (295.26)

ber.: Mg 8.23 I 42.98 B 3.66

gef.: Mg 9.63 I 50.25 B 2.00

Das daraus berechnete Mg:B-Verhältnis von 1:1:0.4 wies zusammen mit Spektren und Gasausbeuten auf ein Gemisch von Me₂BNMeMgI·Et₂O und MeNHMgI·Et₂O hin.

45) Umsetzung von Dimethyl-monomethylamino-boran 1 mit Zink-dimethyl

4.3 g (45 mmol) ZnMe₂ wurden in einer Reaktionsfalle vorgelegt, mit einer Sperrschicht aus 20 ml Pentan bedeckt und mit 3.20 g (4.75 ml, 45 mmol) 1 nach dem "Töpler-Sperrschicht-Verfahren" zur Reaktion gebracht. Die klare Reaktionsmischung ent-

wickelte kein Gas und konnte vollständig umkondensiert werden. Eine NMR-Probe zeigte ein scharfes ^{11}B -Signal bei 46.5 ppm und $\delta^1\text{H}$ -Werte bei 2.66 (D, J=6 Hz; 3) 1, 0.22(6) 1 und -0.50(6) ppm (ZnMe_2). Die NMR-Probe wurde nun längere Zeit auf 130°C gehalten und fortlaufend vermessen:

nach 18 Std.: $\delta^1\text{H}$: 2.89(1.4) 4, 2.67 (D, J=6 Hz; 1.5), 0.47(1.4) 4, 0.22 und 0.18 (zus. 4.6) 1, sowie -0.50(6) ppm ZnMe_2 ; $\delta^{11}\text{B}$: 46.5, 36.9 ppm (etwa gleich intensiv).

nach 55 Std.: $\delta^1\text{H}$: 2.88(2.5), 2.67(0.7), 0.47(2.5), 0.18 m, Schulter bei 0.22 (zus. 2.0) und -0.50(6) ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 46.5 (schwach), 36.9 ppm (stark).

nach 110 Std.: $\delta^1\text{H}$: 2.88(3), 0.47(3), 0.18(1.3) und -0.50(6) ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 36.9 ppm. Es lagen jetzt nurmehr Hexamethylborazin 4, ZnMe_2 und CH_4 vor*. Nach einwöchigem Rühren bei Raumtemperatur waren in der übrigen Reaktionslösung nur 0.2 mmol Methan entstanden. Das Zukondensieren von 20 ml TMEDA bewirkte keine sofortige Gasentwicklung, erst 24 Std. später waren weitere 0.2 mmol Methan entstanden. $\delta^1\text{H}$ einer Probe: 2.67 (D, 3) 1; 2.35, 2.20, TMEDA; 0.22 1, 0.10 (zus. 6) und -1.1(6) ppm ZnMe_2 ; $\delta^{11}\text{B}$: 46.0 ppm, 34.0 ppm (sehr schwach). Auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

46) Reaktion von Dimethyl-monomethylamino-boran 1 mit Kalium/Natrium in Kronenether

1.34 g (2.0 ml, 18.9 mmol) 1 und 5 g (18.9 mmol) "18-Crown-6" wurden mit einer Sperrschicht von 10 ml Hexan überschichtet und mit 0.44 g Natrium versetzt. Nachdem innerhalb von 24 Stunden kein Gas entwickelt worden war, wurden zusätzliche 5.37 g (8 ml, 75.6 mmol) 1 zugegeben. Nach weiteren 24 Stunden ohne Gasentwicklung wurden 2 ml K/Na-Legierung zupipettiert. Diese mischte sich allmählich mit dem Natrium, eine anfängliche Violettfärbung der Lösung verschwand innerhalb von 5 Stunden. 12 Stunden später war die Metalloberfläche blank geworden, zwei flüssige Phasen hatten sich gebildet und 19.8 mmol (20% von 94.5 mmol) Gas wurden gemessen. Beide Phasen wurden vom Metall abpipettiert und eine Woche mit 5 ml THF gerührt.

* Eine Probe 1 in Pentan wurde denselben Bedingungen unterworfen. 1 blieb vollständig unzersetzt.

Die NMR-Spektren der auf zwei Drittel eingeeengten oberen Phase zeigten neben Hexan nur Kronenether und unumgesetztes 1 an:

$\delta^1\text{H}$: 2.67 D, 0.22 ppm, $\delta^{11}\text{B}$: 46.1 ppm 1; $\delta^1\text{H}$: 3.58 ppm Kronenether. Die schwerere, viskose Phase wies im ^{11}B -NMR-Spektrum ein breites Signal bei -19.4 ppm auf. Im ^1H -NMR-Spektrum traten Signale bei 3.68 ppm (Kronenether und THF) 3.15(?), 1.83 (THF), -0.17(1) und -0.45(5) ppm (?) auf.

$\delta^1\text{H}$ in THF: 3.65 ppm (Kronenether), 3.13(2), 2.06(1.9), -0.12 (1.5), -0.20(2.3) sowie -0.45, -0.47 und -0.52 ppm (zus. 13.0).

$\delta^1\text{H}$ in Benzol: 3.42 ppm (12, Kronenether), 2.42, 2.32 ppm (zus. 0.3) sowie ein Verband von 9 Linien bei 0.20 ppm (3.0);

$\delta^{11}\text{B}$ in Benzol: 1,4 ppm (breit).

47) Reaktion von Dimethyl-monomethylamino-boran 1 mit
 $[\text{Na Crypt}]^+\text{Na}^-$ in Et_2O

Ca. 100 mg $[\text{Na Crypt}]^+\text{Na}^-$ 149) wurden mit ca. 50 mg 1 und 5 ml Et_2O zusammengerrührt. Gasentwicklung setzte erst nach 2 Tagen ein, insgesamt 3.8 mmol.

$\delta^1\text{H}$ der Probe: scharfe Signale bei 0.08, 0.05, -0.01, -0.05, -0.07 und -0.10 ppm (zus. 13) sowie ein etwas breiteres Signal bei -0.39(4.5) ppm;

$\delta^{11}\text{B}$: 4.5 (breit, intensiv), -5.0 (schmal, schwächer).

48) Reaktion von Dimethyl-monomethylamino-boran 1 mit Kalium
in Hexan

1.69 g (2.4 ml, 23.8 mmol) 1 wurden in einem "Töpler-Sperrschicht"-Ansatz mit 0.93 g (23.8 mmol) Kalium und 20 ml Hexan als Sperrschicht zur Reaktion gebracht. Nach sehr zögerndem Reaktionsbeginn waren schließlich nach 4 Tagen 25.4 mmol (107%) Gas entstanden, wobei ein großer Teil des Metalls unumgesetzt blieb. Die überstehende hellgraue Suspension wurde abgetrennt.

$\delta^1\text{H}$ in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$: 2.63 (D, I = 6 Hz), 0.19 ppm 1; $\delta^{11}\text{B}$: 46.4 ppm (scharf). Die Suspension ging bei Zugabe von "18-Crown-6" in eine klare Lösung über, aus der sich zwei Phasen bildeten:

obere Phase: $\delta^1\text{H}$: Hexan, THF, 3.60 ppm (Kronenether), 2.65(D), 0.22 ppm 1, -0.23 ppm (?).

untere Phase: $\delta^1\text{H}$: 3.85(17) ppm (Kronenether), -0.25(2) ppm (?).

49) Reaktion von Tetramethyldiborylamin 11 mit K/Na in Hexan

Im "Töpler-Sperrschicht-Verfahren" wurden 0.65 g (6.6 mmol) 11 mit 15 ml Hexan und 0.25 ml K/Na-Legierung umgesetzt. Die Metalloberfläche blieb blank, die Lösung färbte sich violett, ein Gas entwickelte sich jedoch nicht, auch nach Zugabe von Et₂O, später von TMEDA, nicht. Vom Metall wurde abgefrittet und Spektren aufgenommen.

$\delta^1\text{H}$: Et₂O, Hexan, TMEDA, 0.50(1) ppm, 0.25(0.8) ppm und -0.31(4) ppm (Me₃B·TMEDA).

$\delta^{11}\text{B}$: 56.6 (schwach) 11, 35.4 (stark) Trimethylborazin (?), 1.7 (stark) ppm, BMe₃·TMEDA.

3.1.4. N-Lithio-amino-dimethylborane als Reagentien

50) (Dimethylarsino-methylamino)dimethylboran, 29

3.55 g (5.25 ml, 50.0 mmol) 1 in 60 ml Et₂O/Pentan (1:1) werden bei -40°C unter magnetischem Rühren mit 32.3 ml einer 1.55 m ^tBuLi-Lösung in Pentan (50.0 mmol), verdünnt mit 30 ml Pentan, tropfenweise versetzt. Nach 12 Std. Rühren bei RT wurden innerhalb von 90 min 7.02 g (4.72 ml, 50.0 ml) Me₂AsCl in 30 ml Et₂O bei -40°C zugetropft. Nach Erwärmen auf RT nahm die Menge des gebildeten farblosen Niederschlags zu. Nach Einengen auf ~20 ml bei -30°C wurde alles Flüchtige vom Niederschlag (getrocknet 2.0 g, 94,3% für LiCl) abkondensiert und das Kondensat an der Drehbandkolonne fraktioniert: Nach Lösungsmittelresten gingen praktisch ohne Vor- und Nachlauf 5.41 g (65.9%) Me₂BNMeAsMe₂ 29, Sdp. 76°C/4 Torr (98°C Badtemp.) als klare, farblose Flüssigkeit über.

C₅H₁₅BNAs (174.91)

Ber.: C 34.33 H 8.64 N 8.01 B 6.18

Gef.: C 35.47 H 8.42 N 8.46 B 5.98

m/e: 175

¹H-NMR(o.LM.): 2.78(3), 1.06(6), 0.48(3), 0.33(3) ppm

¹¹B-NMR(o.LM.): 50.2 ppm

¹⁴N-NMR(o.LM.): -276 ppm

PE(erste Banden): 8.67, 9.05, 10.15, 11.20 eV

IR: 2975/2920/2905 s, 1432 s, 1355 sh, 1340 ss, 1302 s, 1250 w, 1170 sh, 1155 m, 1097 s, 1045 m, 925 w, 890 sh, 878 m, 825 m, 805 w, 730 w, 720 sh, 572 s, 568 sh, 540 w, 425 w, 315 w [cm⁻¹].

51) Bis(dimethylboryl-methylamino)dimethylsilan, 30

a) Zu 4,5 g (4,2 ml, 35 mmol) Me_2SiCl_2 in 20 ml Et_2O tropfte bei -50°C innerhalb einer Stunde unter Rühren eine Lösung von 72 mmol 2 in 80 ml Et_2O (aus Versuch 10). Nach dreitägigem Rühren bei RT wurde vom farblosen Niederschlag (LiCl) abgefrittet, das Filtrat bei -40°C i.Vak. weitgehend vom Et_2O befreit und an der Drehband-Kolonnen bei 10^{-2} Torr fraktioniert:

Fraktion:	Badtemp. [$^\circ\text{C}$]	Dampftemp. [$^\circ\text{C}$]	Menge	Ident.
Vorlauf	40-50	30	ca. 0.2 ml	<u>30</u> + Et_2O
Hauptlauf	50	30 - 34	3.5 g	<u>30</u> (52%)
Nachlauf	50-100	45 - 50	ca. 0.5 ml	<u>30</u> + <u>4</u> + ein Sila- borazin (unident.)

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{B}_2\text{Si}$ (198.00)

Ber.: C 48.53 H 12.22 N 14.15 B 10.92

Gef.: C 48.16 H 12.67 N 13.84 B 10.49

m/e: 183 = $(\text{M}-15)^+$

^1H -NMR(o.LM.): 2.72(6), 0.37(12), 0.31(6) ppm

(Pentan): 2.70(6), 0.37(12), 0.31(6) ppm

(Et_2O): 2.73(6), 0.38(12), 0.31(6) ppm

(Benzol): 2.62(6), 0.49(12), 0.26(6) ppm

^{11}B -NMR(o.LM., Pentan oder Et_2O): 52,2 ppm

(Benzol) : 52,8 ppm

^{14}N -NMR(o.LM.) -268 ppm, $h(1/2) \approx 300$ Hz

PE(erste Banden): 8.85, 9.20, 10.20, 11.31 eV

IR-Banden: 2950/2920/2900 s, 2820 m, 1460 sh, 1443 s, 1350 sh, 1330 ss, 1305 s, 1285 s, 1255 s, 1175 s, 1100 s, 1038 s, 925 sh, 915 s, 835 sh, 825 s, 780 s, 670 m, 585 w, 445 w [cm^{-1}].

Thermolyse-Versuch:

NMR-Proben von 30 in Benzol zeigten nach 3 Tagen bei 80°C unveränderte NMR-Spektren.

b) Zu 2.24 g (11.6 mmol) $\text{Me}_2\text{BNLiMe} \cdot \text{TMEDA}$ 2b in 20 ml Et_2O kondensierte man 2.42 g (11.6 mmol) $\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_2\text{NMeSiMe}_2\text{Br}$ bei -196°C . Nach Auftauen und eintägigem Rühren bei RT wurde vom

farblosen Niederschlag (LiBr) abgefrittet, das Filtrat bei -30°C auf ein Drittel eingengt und über eine Vigreux-Kolonne destilliert:

Fraktion	Badtemp. [$^{\circ}\text{C}$]	Dampftemp. [$^{\circ}\text{C}$]	Druck [Torr]	Menge	Ident.
Vorlauf	40	25-29	15-5	ca. 8ml	Et_2O
					+TMEDA+ <u>30</u>
Hauptlauf	50	30	10^{-2}	0.45g	<u>30</u> *

52) Umsetzung von Me_2BNMeLi , 2 mit SiCl_4

2.90 g (37.7 mmol) 2 wurden in 40 ml Et_2O /Pentan 1:1 gelöst und bei -78°C im Laufe einer Stunde zur Lösung von 6.40 g (4.32 ml, 37.7 mmol) SiCl_4 in 50 ml Pentan getropft. Nach zwölfstündigem Rühren bei -78°C wurde bei -78°C auf die Hälfte eingengt und vom feinen, farblosen Niederschlag abgefrittet (getrocknet: 1.6 g, 100% für LiCl). Nach weiterem Einengen des Filtrats auf das halbe Volumen zeigten sich außer Et_2O - und Pentan-Signalen (^1H -NMR) weitere bei 0.49(18), 2.87(7) und 2.93(2) ppm sowie ein ^{11}B -NMR-Signal bei 55.3 ppm.

Bei -30°C wurden nun alle leicht flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Es verblieben 3.1 g Rohprodukt; $\delta^1\text{H}$: 0.45(5), 0.54(13), 2.65(7) und 2.75(2) ppm in Benzol. Die Destillation über eine Kurzweg-Brücke ergab als einzige Fraktion bei $45-47^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr (Badtemp. $55-60^{\circ}\text{C}$) 2.7 g einer farblosen, viskosen Flüssigkeit. Die in einer Kühlfalle gesammelten, leichtflüchtigen Bestandteile zeigten nur ^1H -NMR-Daten von Et_2O und Pentan. Sie enthielt ~ 0.9 g SiCl_4 (5 mmol) (als SiO_2 ausgewogen).

Destillat:

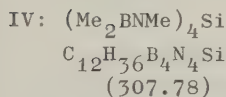
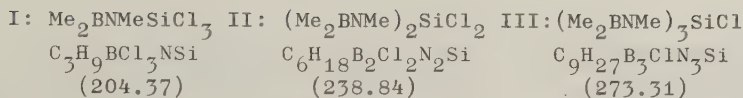
^1H -NMR(o.LM.): 0.48(10), 2.80(4), 2.93(1) ppm

^{11}B -NMR(o.LM.): 55.3 ppm, $h_{(1/2)} = 450$ Hz.

Analysendaten:

Gef.:	C 35.90	H 9.39	N 13.76			Cl 20.6
Ber.:I:	C 17.63	H 4.44	N 6.85	B 5.29	Cl 52.04	
II:	C 30.17	H 7.60	N 11.73	B 9.05	Cl 29.69	
III:	C 39.55	H 9.95	N 15.37	B 11.87	Cl 12.97	
IV:	C 46.83	H 11.79	N 18.20	B 14.05	Cl -	

* identisch mit Produkt aus Versuch a)



Das Atomverhältnis entspricht etwa $(\text{CH}_3)_3\text{BNCl}_{0.6}$. Dies würde einer Mischung von ca. 60% II und 40% III z.B. genügen.

Das Massenspektrum der Gasphase (Direkteinlaß, 20 eV) zeigt u.a. die M-15 Peaks von I $m/e = 188$, von II $m/e = 223$ (Haupt-Peak) und III $m/e = 258$ sowie M^+ von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NMe}$.

53) 1-Brom-3-(dimethylboryl-methylamino)-pentamethyldisilazan, $\underline{\underline{31}}$; Versuch zur Darstellung von 1,3-Bis-(dimethylboryl-methylamino)-pentamethyldisilazan $\underline{\underline{32}}$

a) Zu 2,89 g (37,4 mmol) $\underline{\underline{2}}$ in 20 ml Et_2O tropfte unter Rühren bei -60°C eine Lösung von 5,72 g (8,00 ml, 18,7 mmol) 1,3-Dibrom-pentamethyldisilazan $\underline{\underline{33}}$ in 12 ml Pentan innerhalb von 30 min. Nach zweistündigem Rühren bei -30°C wurde auf die Hälfte eingeeengt und bei 0°C weitergerührt. Nun trat ein farbloser Niederschlag auf, der nach drei Stunden abgefrittet wurde (3,05 g $\text{LiBr} + \underline{\underline{2}}$). Das eingeeengte Filtrat wies $\delta^1\text{H}$ -Werte auf bei 2,73, 2,55, 0,60, 0,45 und 0,33 ppm ($\underline{\underline{31}}$), sowie schwache Signale bei 2,67, 2,48, 0,68 und 0,13 ppm. Das ^{11}B -NMR-Signal bei 52,4 ppm war begleitet von schwachen Signalen bei 58,6, 44,3 und 36,4 ppm. Die fraktionierte Destillation ergab nach dem Entfernen der Lösungsmittelreste 5,1 g einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.: $45-47^\circ\text{C}/10^{-4}\text{Torr}$. (Badtemp. ca. 65°C , 0,3 ml Vorlauf bei $45^\circ\text{C}/10^{-4}\text{Torr}$), der gemäß NMR zu $\sim 80\%$ aus $\underline{\underline{31}}$ ($\sim 4,1\text{g}, 74\%$) bestand.

^1H -NMR(o.LM.): 2,72(3), 2,55(3), 0,61(6), 0,44(6), 0,32(6) ppm, $\underline{\underline{31}}$, sowie 2,66(0,75) 0,68(3) ppm, $\underline{\underline{33}}$ ($\hat{=}$ 20% Anteil) und 0,12(1,8) ppm, $\underline{\underline{34}}$ (?).

^{11}B -NMR(o.LM.): 52,0 ppm, Schulter bei ca. 38 ppm.

(Der Vorlauf wies in Pentan nur die Signale von $\underline{\underline{31}}$ auf.)

2 g Rückstand bestanden aus $\underline{\underline{2}}$ und unidentifizierten SiN- und SiNB-Polymeren.

$C_8H_{24}NBSi_2Br$ (295.18)

Ber.: B 3.66 Br 27.07

Gef.: B 3.03 Br 29.2

m/e: 280 (M-15)

Durch eine zweite Drehbandkolonnen-Destillation und fraktioniertes Auskristallisieren von 31 bei $-20^{\circ}C$ konnte der Anteil an 33 auf ca. 8% gesenkt werden.

b) Ein gleicher Ansatz (19.27 mmol 2, 9.64 mmol 33) wurde wie vorstehend zur Reaktion gebracht, dann aber drei Tage bei RT gerührt. Der abgefrittete Niederschlag enthielt 83% des gesamten Broms. Destillation über eine Vigreux-Kolonne ergab eine 2.2 g - Hauptfraktion bei $48-49^{\circ}C/10^{-4}$ Torr (Badtemp. $70-80^{\circ}C$) mit δ^1H -Werten bei 2.83(13), 2.77(28), 2.54(43), 2.44(26), 0.57(28) SiMe, 0.46, 0.42 (zus. 68) BMe, 0.30(41) SiMe, 0.23(30) 0.06(107) ppm (NMe: BMe/SiMe = 3:7.1) und zwei ^{11}B -NMR-Signalen bei 52.6 intens. und 36.6 (weniger intensiv) ppm*.

Mögliche Produkte außer 32:

	δ^1H [ppm]	$\delta^{11}B$ [ppm]	$NCH_3 : BCH_3/SiCH_3$
<u>33</u>	2.66, 0.68		3 : 12
<u>31</u>	2.73, 2.55, 0.60, 0.45, 0.33	52.0	3 : 9
<u>34</u>	2.54, 2.46, 0.29, 0.08	37.9 ¹¹⁴⁾	3 : 5
<u>4</u>	2.85, 0.47	36.4	3 : 3
A	2.43, 0.04	-	3 : 6
<u>36</u>	2.90, 0.56	58.3	3 : 12

A = Cyclotrisilazan

Eine weitere Aufarbeitung erfolgte nicht.

c) 2.0 g (6.77 mmol) 31 in 10 ml Pentan wurden unter magnetischem Rühren bei $-40^{\circ}C$ zur Lösung von 0.52 g 2 (6.77 mmol) in 20 ml Et_2O getropft. Der Fortgang der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt:

- nach Erreichen von RT A
- nach 6^h bei 35° B
- nach Einengen auf 1/3 C

*Vor der Destillation war noch ein schwaches ^{11}B -NMR-Signal bei 58.6 ppm zu beobachten.

	$\delta^1\text{H}[\text{ppm}]$										$\delta^{11}\text{B}[\text{ppm}]$	
	<u>4</u>	<u>31</u>	<u>21</u>	2.47	Σ	<u>21</u>	<u>21+?</u>	<u>21</u>	0.25	0.08	<u>2</u>	Σ
A	-	(3)	(3)	-	(6)	(6)	(6)	(6)	-	-	-	(18)
B	-	(2.2)	(2.3)	(1.6)	(6)	(2.3)	(4.0)	(2.4)	(1.4)	(3.6)	(1.7)	(15.4)
C	(0.6)	(1.8)	(2.5)	(1.2)	(6)	(1.9)	(3.4)	(2.2)	(1.2)	(4.6)	(1.5)	(14.8)

Im Laufe von vierzehntägigem Rühren bei RT ging die Intensität der 31-Signale bei 0.61 und 0.31 ppm stark zurück. Bei -40°C wurden nun die Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand im HgV umkondensiert, danach Kondensat und Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Kondensat (ca. 1 ml vorwiegend 34, o.LM.):

$\delta^1\text{H}$: 2.87(1.0), 2.70(1.6), 2.55(4.6), 2.45(3.0), 0.57(0.4),
0.45(2.2), 0.36(2.6), 0.30(3.0), 0.22(2.0), 0.06(12.0) ppm
NMe: BMe/SiMe = 3:6.

$\delta^{11}\text{B}$: 52.2(mittel), 45.9(sehr schwach), 36.7(intensiv) ppm

Rückstand (ca. 0.2 g, aufgenommen in Pentan):

$\delta^1\text{H}$: 2.72(6.0), 2.55(2.4), 2.47, 2.45(zus. 5,1), 0.61, 0.55 (zus. 1.8), 0.46(5.4), 0.39(5.4), 0.25(12.0), 0.16(6.0),
0.09(10.0) ppm,
NMe: BMe/SiMe = 3:9

$\delta^{11}\text{B}$: 52.6(intensiv) und 37.4(sehr schwach) ppm

Die Signale bei 52.6 ppm im ^{11}B -NMR-, sowie im ^1H -NMR-Spektrum bei 2.72(6.0), 2.47(3.0), 0.46(6.0) 0.39(6.) und 0.25(12.0) ppm kämen für 32 in Frage, die anderen für Cyclosilazane und Silaborazine.

54) Reaktion von 2 mit B,B'-Dibrom-N-Trimethylsilyldimethyldiborylamin 35 (2:1)

Eine Lösung von 3.0 g (10.0 mmol) 32 in 15 ml Pentan tropfte bei -40°C unter magnetischem Rühren zur Lösung von 1.54 g (20.0 mmol) 2 in 20 ml Et_2O . Nach 24 Std. Rühren bei RT zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung intensive Signale bei 38.0 und 58.8 ppm, ein mittleres bei 86.0 ppm, sowie sehr schwache bei 50.7 und 45.1 ppm;

$\delta^1\text{H}$ -Werte: 2.92(0.9), 2.83(2.6), 0.60(3.7), 0.52, 0.47(zus.4.9) 0.24(6.0) ppm. Die Lösung wurde auf ein Viertel des Volumens eingengt, vom Niederschlag abgefrittet und das Filtrat bei RT umkondensiert. Das Kondensat (ca. 1 ml) zeigte im ^1H -NMR-Spektrum neben Et_2O Signale bei 2.88(2.2), 0.57(8.0), 36, sowie 2.80(1.2), 2.70(1.0), 0.50, 0.43, 0.37(zus.4.4), 0.23(3.5), 0.16(2.3), 0.13, 0.08 und 0.05(zus.2.4) ppm. $\delta^{11}\text{B}$: 58.5(intensiv), 36, 51.5, 45.8 und 37.7(alle schwach) ppm.

Der Rückstand, 1.1 g, wurde über ein Kniestück in eine auf -78°C gekühlte Falle kondensiert (Badtemp.: bis $+70^\circ\text{C}$, Druck: 10^{-3} Torr). Dabei ging eine farblose, viskose Flüssigkeit über (gleiche NMR-Daten wie vor der Kondensation):

^1H -NMR(in CH_2Cl_2): 2.79(5.33), 0.50(6), 0.47(3), 0.24(9.2) ppm, 37, sowie 0.21, 0.19 und 0.09(zus.2.0) ppm.

^{11}B -NMR(in CH_2Cl_2): 38.2 ppm, 37.

Ausbeute: 1.0 g (45%) 37.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_3\text{B}_3\text{Si}$ (222.82)

Ber.: C 43.12 H 10.86 N 18.86

Gef.: C 44.4 H 11.96 N 17.62

m/e: 223, leichte Verunreinigung durch $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ (233) erkennbar (mit 35 eingeschleppt).

PE(erste Banden): 8.67, 10.40, 12.63 eV

IR: 2980/2950/2900 m, 2830 w, 1445 s, 1393 ss, 1365 ss, 1305 m, 1270 s, 1252 S, 1200 w, 1145 w, 1095 w, 1022 w, 915 s, 880 s, 840 sh, 832 s, 760 w, 680 w, 625 w, 578 w, 305 cm^{-1} .

55) Pentamethyldiborylamin, 36

3.55 g (5.25 ml, 50.0 mmol) 1 wurden wie in Versuch 50) lithiiert, anschließend 6.03 g (4.83 ml, 50.0 mmol) Me_2BBr in 20 ml Pentan gelöst, im Laufe von 2 Std. unter Rühren bei -50°C zugetropft. Nach sechsständigem Rühren bei -20°C wurde alles Flüchtige aus dem eisgekühlten Kolben nach -196°C kondensiert (4.8 g Rückstand; 115% für LiBr).

$\delta^1\text{H}$ -Werte des Kondensats:

2.88(1), 0.56(4) ppm, Lösungsmittelsignale.

Nach Einengen auf ca. 40 ml wurde das Rohprodukt an der Drehbandkolonne bei 720 Torr destilliert:

Fraktion	Badtemp. [°C]	Dampftemp. [°C]	Menge	Ident.
LM	40-100	35	35 ml	Et ₂ O, Pentan
Vorlauf	100-140	35-103	1.5 g	Et ₂ O, Pentan wenig <u>36</u>
Hauptlauf	140-150	103	2.4 g	<u>36</u>
Rückstand			0.9 g	<u>4</u> + wenig <u>36</u>

Ausbeute: 2.4 g 36 (43%), Sdp.: 103°C/720 Torr

¹H-NMR(o.LM.): 2.86(3), 0.56(12) ppm

¹¹B-NMR(o.LM.): 58.0 ppm

¹⁴N-NMR(o.LM.): -250 ppm

¹³C-NMR(o.LM.): 12.0(BC), J_{CH} = 113 Hz; 28.7 (NC), J_{CH} = 137 Hz

Wegen der Empfindlichkeit der selbstentzündlichen Flüssigkeit wurde auf eine Elementaranalyse der bereits bekannten Verbindung verzichtet.

PE(erste Banden): 9.51, 10.71, 11.79 und 12.87 eV

56) Umsetzung von (N-Lithio-N-trimethylsilylamino)dimethylboran, 14, mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin: 1,3-Dimethyl-2-(N-trimethylsilyl-N-dimethylboryl)amino-1,3,2-diazaborolidin, 38

7.4 g (10.0 ml, 58 mmol) 9 wurden wie bei Versuch 27 mit 35 ml einer 1.65 m Li^tBu-Lösung (57,8 mmol) lithiiert und nach mehrtägigem Rühren wieder auf -20°C abgekühlt. Dann tropfte man eine Lösung von 7.67 g (7.1 ml, 57.9 mmol) 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin in 20 ml Pentan innerhalb einer Stunde zu. Sofort trat ein feiner, farbloser Niederschlag auf. Bei RT wurde noch ein Tag gerührt, dann auf die Hälfte eingengt und vom Niederschlag abgefrittet. Ein ¹H-NMR-Spektrum des Filtrats wies nur die Signale der Lösungsmittel und des Produkts auf. Nach "Grobdestillation" über eine Vigreux-Kolonne wurde an der Drehbandkoloone fraktioniert. Bei einer Badtemperatur von 70-80°C gingen bei 37-38°C/10⁻²Torr 5.9 g 38 (46%) über. Im Rückstand verblieb wenig 14. Sdp.: 37-38°C/10⁻²Torr, Dichte: ca 0.84 gml⁻¹.

$^1\text{H-NMR}(\text{o.LM.}): 3.10(4), 2.48(6), 0.38(6)$ sehr breit, $0.15(9)$ ppm.

$^{11}\text{B-NMR}(\text{o.LM.}): 52.5, 29.6$ ppm

$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{N}_3\text{B}_2\text{Si}$ (225.03)

Ber.: C 48.04 H 11.20 N 18.67 B 9.61

Gef.: C 47.66 H 11.14 N 19.02 B 9.76

IR: 2960/2890/2830/2785 s, 1505 sh, 1497 s, 1472 m, 1440 sh, 1433s, 1405 sh, 1400 s, 1330 sh, 1315 ss, 1288/1272/1260/1248 s, 1215 m, 1155 m, 1112 m, 1065 w, 1025 m, 952 m, 867 s, 838 s, 755 w, 682 w, 618 w $[\text{cm}^{-1}]$.

PE(erste Banden): 7.52, 9.13, 9.43, 10.08 und 10.84 eV

57) (Dimethylamino-methylboryl)-methylamino-dimethylboran, 39

3.10 g (40.3 mmol) N-Lithio-methylamino-dimethylboran 2 in 50 ml Et_2O wurden tropfenweise bei -40°C unter Rühren innerhalb einer Stunde mit 6.03 g (5.0 ml, 40.3 mmol) Dimethylamino-methylbromboran in 20 ml Pentan versetzt. Es entstand sofort ein farbloser Niederschlag; beim Erwärmen auf RT vergrößerte sich dessen Menge. Bei -40°C wurde nun auf ein Drittel des Volumens eingeeengt, vom Niederschlag abgefrittet. Nach dem Trocknen 3.0 g (LiBr, 35 mmol, 87%), das Filtrat nochmals auf die Hälfte eingeeengt und einer Destillation über eine Drehbandkolonne unterworfen:

Fraktion Badtemp. $[\text{C}^\circ]$ Dampftemp. $[\text{C}^\circ]$ Druck[Torr] Menge[g] Ident.

1	20-50	25-40	760-21	1.0	<u>39</u> +20% Et_2O
2	50-65	43-45	21	2.32	<u>39</u> (rein)

kein Nachlauf, wenig fester Rückstand (LiBr?)

Ausbeute: 2.32 g (41%) 39; Sdp.: $43-45^\circ\text{C}/29$ Torr

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2$ (139.85)

Ber.: C 51.53 H 12.97 N 20.03 B 15.46

Gef.: C 51.62 H 12.86 N 18.69 B 15.33

m/e: 140

$^1\text{H-NMR}(\text{o.LM.}): 2.74(1), 2.65(2), 0.32(1), 0.23(2)$ ppm

$\delta^1\text{H}(110^\circ\text{C})$: 2.65(3), 0.32(sh), 0.23(zus.3) ppm

$\delta^1\text{H}(-60^\circ\text{C})$: 2.72(1), 2.63(1), 2.57(1), 0.29(1), 0.23(1), 0.19(1) ppm.

^{11}B -NMR(o.LM.): 45.9 ppm, 38.3 ppm

^{14}N -NMR(o.LM.): -270, -293 ppm

PE(erste Banden): 8.65, 9.11, 10.07, 11.14 eV

IR: 3000 w, 2925 s, 2880/2850/2800, 1525 sh, 1510 s, 1455 m,
1400 s, 1372 ss, 1305 ss, 1235 s, 1193 m, 1155 sh, 1140 s,
1105 m, 1085 m, 1055 m, 960 w, 925 w, 875 w[cm $^{-1}$].

58) Umsetzung von (2,2-Dimethyl-1-lithio-hydrazino)dimethyl-
boran 12 mit Dimethylborbromid. 1,1-Bis(dimethylboryl)-2,2-
dimethylhydrazin 40

1.71 g (16.2 mmol) 12 wurden in 30 ml Et $_2$ O suspendiert und tropfenweise bei -50°C mit 2.07 g (1.67 ml, 16.2 mmol) Dimethylborbromid in 20 ml Pentan versetzt. Anschließend wurde nach 24 Std. bei RT gerührt, wobei ein anfänglich gebildeter Niederschlag sich wieder auflöste. Bei -40°C wurde der größte Teil der Lösungsmittel abgezogen. Nach Abfritten vom LiBr war das Filtrat, abgesehen von Et $_2$ O, bereits NMR-spektroskopisch rein.

Bei einer Vakuumdestillation an der Drehbandkolonne destillierten nach wenig Ethervorlauf 1.3 g 40 (58%) als farblose Flüssigkeit (Badtemp. 90-100°C) bei 71-72°C/60 Torr.

^1H -NMR in Et $_2$ O	: 2.74(6.0),	0.14(11.7) ppm
in Pentan	: 2.70(6.0),	0.15(11.9) ppm
in Pentan (0°C):	2.70(6.0)	0.15 ppm
	(-20°C): 2.70(6.0)	0.15
	(-40°C): 2.70	0.15
	(-60°C): 2.70	0.15
in Et $_2$ O/Pyridin:	2.64(6.0) ppm	0.21(11.7) ppm
in BEt $_3$ (1:2.5):	2.71(6.0) ppm,	0.15(11.5) ppm

^{11}B -NMR, in Et $_2$ O	: 22.9 ppm, h(1/2) 60 Hz
in Pentan	: 23.0 ppm, h(1/2) 58 Hz
in Benzol(1:2 bis 1:20):	22.5 ppm
in BEt $_3$	: 23.0 ppm, h(1/2) 50 Hz
in Et $_2$ O/Pyridin:	24.3 ppm
in Et $_2$ O(-45°C):	21.8 ppm, h(1/2) 240 Hz

^{14}N -NMR(o.LM.): -196, -323 ppm

^{13}C -NMR(o.LM.): 6.8(BC) ppm, $J_{\text{CH}} = 113 \text{ Hz}$; 38.5(NC) ppm, $J_{\text{CH}} = 138 \text{ Hz}$

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{B}_2$ (139.85)

Gef.: massenspektroskop.: m/e = 140, kryoskop. $\bar{m} = 139.2$ ($\sigma=5.7$)

Ber.: C 51.51 H 13.98 N 20.01 B 15.46

Gef.: C 52.79 H 13.47 N 20.28 B 15.04

PE(erste Banden): 8.78, 9.91, 10.67 eV

IR: 3015 w, 2950 s, 2930 sh, 1900 m, 2830 w, 1500 sh, 1468 ss,
1406 s, 1300 ss, 1240 w, 1205 w, 1170 w, 1135 s, 1108 s,
1073 m, 972 m, 925 s, 825 w, 765 w, 550 w, 515 w, 455 w [cm^{-1}].

Die Verbindung übersteht dreistündiges Erhitzen auf 160°C ohne Zersetzung (Identität der NMR-Daten vorher und nachher).

59) 1-Dimethylboryl-1-trimethylsilyl-2,2-dimethylhydrazin, 45

2.0 g (20.0 mmol) 10 wurden wie in Versuch 31 mit 8.8 ml einer 2.27 m Li^tBu -Lösung (20.0 mmol) lithiiert, wie in Versuch 58 mit 2.16 g (20.0 mmol) Me_3SiCl in 10 ml Pentan zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Nach Abfristen vom LiCl (0.8 g, 94%) und Abziehen alles bei -40°C Flüchtigen, war das Rohprodukt bereits NMR-spektroskopisch rein. Über eine kurze Vigreux-Kolonne destillierten praktisch ohne Vor- und Nachlauf 2.0 g (58%) 45 bei $74^\circ\text{C}/35$ Torr als klare, farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_2\text{BSi}$ (172.16)

ber.: C 48.84 H 12.30 N 16.27 B 6.28

gef.: C 48.56 H 11.84 N 15.95 B 6.10

m/e: 172

^1H -NMR (o.LM): 2.68(6.0), 0.42(6.0, breit), 0.17(9.0) ppm

$\Delta^1\text{H}_{\text{BCH}_3}$ 14.5 Hz(20°C), 16.0 Hz(10°C), 17 Hz(0°C), 18 Hz(-40°C).

^{11}B -NMR (o.LM) : 52.3 ppm, $h(1/2) = 160 \text{ Hz}$

PE (erste Banden): 8.13, 9.12, 10.43 eV

IR: 2980/2950/2930/2900/2860/2830/2790 s, 1450 w, 1440 sh, 1420 w,
1400 w, 1355 sh, 1333 ss, 1303 m, 1285 w, 1248 s, 1120 s,
1026 w, 955 w, 925 w, 865 s, 838 ss, 775 w, 760 m, 755 sh,
684 sh, 677 m, 632 m, 528 m, 431 m, 260 w [cm^{-1}].

60) Umsetzung von Me_2BNMeLi , 2, mit SnCl_2 (2:1)

3.55 g (5.25 ml, 50.0 mmol) 1 wurden wie in Versuch 30 lithiiert und nach Zugabe von 7 ml NEt_3 bei -40°C innerhalb von 4 Std. mit 4.75 g (25 mmol) wasserfreiem SnCl_2 in kleinen Portionen versetzt. Nach 48 Std. war die vorher orangefarbene Lösung dunkelrot geworden. 2.0 g (92% für LiCl) eines schwachgelben, feinen Niederschlags wurden abgefrittet, anschließend das Filtrat eingeeengt. NMR-Daten des Filtrats:

$\delta^1\text{H}$: 0.30(3.5), 0.39(3.2), 2.83(2.5), 46(?); 0.47(2.8), 2.88(2.9), 4; 0.58(2.8) ppm, 36.

$\delta^{11}\text{B}$: 35.0(intens.), 4, 50.6(intens.), 46(?), 58.5(mittel)ppm, 36.

Das Filtrat wurde i. Vak. weiter eingeeengt und der Rückstand einer "Sublimation" unterworfen (bis 80°C Badtemp./ 10^{-4} Torr). An der gekühlten Fläche schieden sich nadelige Kristalle ab, in der nachgeschalteten Falle froren ~ 4 ml farblose Flüssigkeit aus. Zurück blieb ein tiefdunkelroter Feststoff.

Sublimat: vorwiegend $(\text{MeBNMe})_3$, 4; $\delta^1\text{H}$: 0.47(10), 2.86(10) ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 36.7 (intens.) ppm. wenig 46(?) $\delta^1\text{H}$: 0.31(2.0), 0.39(2.0) und 2.83(2.0) ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 50.6(schwach) ppm.

Kondensat: $\text{Et}_2\text{O}/\text{NEt}_3$, Pentan, 0.4ml $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}$, 36, $\delta^1\text{H}$: 0.59(4), 2.87(1) ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 58.8ppm.

Rückstand (aufgenommen in $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$): $\text{Sn}(\text{NMeBMe})_2$, 46(?) $\delta^1\text{H}$: 0.29, 0.39(zus.8.5), 2.83(4.0) ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 50.2 ppm

Aus der Lösung des Rückstandes schied sich langsam eine hochviskose, schwere, tiefrote, flüssige Phase ab, die auch in THF nicht mehr löslich war. Eine Weiterverarbeitung unterblieb.

61) Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$, 14, mit SnCl_2 (2:1)

4.54 g (35.2 mmol) 14 wurden wie vorstehend mit 20.34 ml einer 1.73 M Li^tBu -Lösung (35.2 mmol) in Et_2O lithiiert. Nach 12 Std. Rühren wurden nun 3.32 g (17.6 mmol) wasserfreies SnCl_2 unter Rühren bei -20°C aus einem gebogenen Schlenkrohr in kleinen Portionen zugegeben. Die Suspension färbte sich sofort rot, hellte aber nach 20 Std. Rühren bei RT deutlich auf. Ein blaßgelber Niederschlag wurde abgefrittet (1.7 g, 113% für LiCl), das Filtrat auf ca. 10 ml eingeeengt, mit 10 ml Hexan versetzt und

bei -25°C der Kristallisation überlassen. Der ausgefallene grobkristalline, orangerote Feststoff (1.2 g) war nach siebenmaligem Umkristallisieren aus Hexan nurmehr blaßgelb (0.4 g).

$\delta^{11}\text{B}$ (in Pentan): 43.5(sehr intensiv und breit), 36.6(schwache Schulter) ppm

$\delta^1\text{H}$ (in Pentan): 0.30(3.0), 0.21(8.0), 0.10(7.0) ppm

bei 60°C : 0.30, 0.17, 0.16 ppm

bei 80°C : 0.30, 0.17 ppm

Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Hexan waren die ^1H -NMR-Signale noch schärfer geworden:

$\delta^1\text{H}$ (Pentan): 0.30(3.0), 0.21(7.9), 0.09(8.0) ppm (unverändert bis -60°C)

100 MHz-Spektrum: keine zusätzlichen Signale

Fp.: $149-155^{\circ}\text{C}$ (o.Zers.)

Orientierende kryoskopische Molmassenbestimmung: $M=1035\pm 300^*$
 $m/e = 825$, intensiv ≈ 638 (siehe auch B 1.5.2)

Elementaranalysen:

ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{B}_2\text{Sn}_2\text{Si}_4$ (637.84), 47:

C 26.36 H 6.64 N 8.78 B 3.39 Sn 37.21 Si 17.61

für $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{B}_4\text{Sn}_2\text{Si}_4$ (667.93) 51:

C 28.77 H 7.24 N 8.39 B 3.24 Sn 35.54 Si 16.82

** gef.: C 25.59 H 6.51 N 8.39 B 3.06 Sn 37.35 Si 16.00

das entspricht: C_{22.6} H_{68.5} N_{6.3} B_{3.00} Sn_{3.3} Si_{6.0}

oder C_{15.1} H_{45.6} N_{4.2} B_{2.00} Sn_{2.2} Si_{4.0}

oder C_{7.5} H_{22.8} N_{2.1} B_{1.00} Sn_{1.1} Si_{2.0}

IR-Spektrum: keine Absorption bei $\bar{\nu} > 3000\text{ cm}^{-1}$, ab 1400 cm^{-1} :
 1400w, 1350m, 1320s, 1268/1258/1247/1240 s, 1117m,
 1088 ss, 1080sh, 972m, 880s, 867s, 832ss, 860sh,
 850m, 728m, 680w, 660s, 623m, 610m, 562w, 522s,
 422s, 365w, 350w, 328w, 298w[cm^{-1}].

* Wert ungenau wegen zu geringen ΔT ($\sim 0.01^{\circ}\text{C}$ bei 50 bis 70mg Einwaage).

** Mikroanalytisches Laboratorium Dr.F.Pascher,Bonn

Elementarzellen-Parameter:

$$a = 15.280 \text{ \AA}, b = 15.207 \text{ \AA}, c = 13.202 \text{ \AA}, \beta = 92.75^\circ, V = 3064 \text{ \AA}^3,$$

Raumgruppe C 2/c oder Cc

Die gesammelten Filtrate wurden zu einer viskosen, dunkelroten Flüssigkeit eingengt, die in Hexan folgende NMR-Werte aufwies:

$$\delta^{11}\text{B}: 40.8(\text{stark, breit}), 52.3(\text{mittel}), \\ 60.4(\text{schwach}, (\text{Me}_2\text{B})_2\text{NSiMe}_3?) \text{ ppm};$$

$$\delta^1\text{H}: 0.09, 0.15, 0.18, 0.21, 0.23, 0.25, 0.45, 0.52, 0.54, 0.57 \text{ ppm} \\ (\text{Intensitäten nicht bestimmbar}).$$

62) Bis(dimethylboryl-methylamino)quecksilber, 48

Zu einer wie in Versuch 50 bereiteten Lösung von 50.0 mmol Me_2BNMeLi , 2, in Et_2O /Pentan wurden zunächst 40 ml THF und dann bei -20°C in 3 Std. 6.79 g (25.0 mmol) HgCl_2 portionsweise zugesetzt. Nach 24 Std. Rühren der Suspension setzte sich das Unlösliche nurmehr langsam ab (wenig HgCl_2 , viel LiCl) und im ^1H -NMR-Spektrum waren nun Signale bei 3.13(1) und 0.33(2) ppm beobachtbar. Nach Einengen i.Vak. auf ein Drittel des Volumens wurde abgefrittet (3.6 g, 169% für LiCl) und das Filtrat bei -30°C weiter auf ~ 5 ml eingengt. Von geringen Mengen eines feinen, farblosen Niederschlags (Reste 2 und LiCl ?) wurde abgefrittet, das Filtrat i.Vak. zur "Trockene" eingengt und der verbliebene blaßgelbgrüne Festkörper in 5 ml Benzol aufgenommen. Im Kühlschrank kristallisierten hieraus farblose Nadeln, die kalt abgefrittet und im HV getrocknet wurden.

Ausbeute: 4.0 g (47%) Fp.: $62-65^\circ\text{C}$ u. Zers.



ber.: C 21.17 H 5.33 N 8.23 B 6.35 Hg 58.92

*gef.: C 22.58 H 4.70 N 8.06 B 6.22 Hg 45.40**

m/e: 342 (ber. für ^{202}Hg ^{11}B)

^{11}B -NMR(THF/Pentan): 47.0 ppm, $h(1/2) = 210 \text{ Hz}$

(C_6H_6): 46.0 ppm

^1H -NMR(THF): 0.32(2), 3.06(1) ppm

(Pentan): 0.35(2), 3.07(1) ppm

(C_6H_6): 0.52, 0.45(zus.2), $2.80(1)_{\text{ppm}, J_{199}^4} = 58 \text{ Hz}$
HgNCH

*Mikroanalytisches Laboratorium Dr.F.Pascher, Bonn

** Unsicherer Wert wegen zu geringer Einwaage

IR: 2960/2920/2880/2805 s, 1455 W, 1440 sh, 1405 m, 1360 sh, 1345 s, 1290 ss, 1258 s, 1095 m, 1040 s, 1015 sh, 970 m, 800 m, 622 m [cm^{-1}].

63) (Dimethylboryl-methylamino)methylquecksilber, 49

Wie in Versuch 62 wurden 50 mmol Me_2BNMeLi , 2, mit 12.55 g (50.0 mmol) MeHgCl zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet.

$\delta^1\text{H}$ des Rohprodukts: 0.22, 0.60, 3.05 ppm; $\delta^{11}\text{B}$: 46.0 ppm.

Abgefritteter Niederschlag: 3.65 g (162% für LiCl).

Das Filtrat wurde i.Vak. bei -20°C auf 5 ml eingeengt, in 30 ml Pentan aufgenommen, von geringen Mengen eines feinen, farblosen Niederschlags befreit und wieder i.Vak. von allem bei -20°C Flüchtigem befreit. Da nach mehrmaliger Wiederholung dieser Prozedur immer noch Lösungsmittelreste im Produkt nachzuweisen waren, wurde 49 durch fraktionierte Kristallisation gereinigt. Ausbeute: 4.7 g (33%) 49, Fp.: -1 bis $+1^\circ\text{C}$

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NBHg}$ (285.55)

ber.: C 16.82 H 4.24 N 4.91 B 3.79 Hg 70.25

* gef.: C 17.61 H 4.36 N 4.86 B 4.20 Hg 68.27

m/e : 287 (^{202}Hg , ^{11}B)

^{11}B -NMR(THF) : 47.0 ppm

^{11}B -NMR(o.LM): 47.3 ppm $h(1/2) \approx 200$ Hz

^1H -NMR(THF) : 0.23, 0.27(6), 0.61(3), 3.00(3) ppm

^1H -NMR(o.LM) : 0.27, 0.33(6), 0.65(3), 3.05(3) ppm

$J_{^{199}\text{HgCH}} = 74$ Hz, $J_{^{199}\text{HgNCH}} = 37.5$ Hz

64) (Dimethylboryl-methylamino)kupfer I, 50

Wie bei Versuch 62 wurden 55.0 mmol Me_2BNMeLi , 2, nur ohne THF, mit 5.44 g (55.0 mmol) wasserfreiem CuCl versetzt. Die Suspension färbte sich allmählich weinrot ($\text{LiCu}(\text{NMeBMe}_2)_2$?), der Niederschlag nahm eine grauschwarze Farbe an und setzte sich beim Unterbrechen des Rührens immer langsamer ab. Nach 48 Std. Rühren wurde abgefrittet (3.9 g, 167% für LiCl) und das Filtrat -lichtgeschützt durch Al-Folie- bei -20°C i.Vak. auf 20 ml eingeengt. Nach Zugabe von 40 ml Benzol wurde nochmals von Spuren eines grauen, feinen Niederschlags (2, LiCl , CuCl ?) abgefrittet und noch

* Mikroanalytisches Laboratorium Dr.F.Pascher, Bonn

dreimal nach Zugabe von 40 ml Benzol i.Vak. bei -20°C auf 20 ml eingeeengt. Im KÜhlschrank kristallisierte aus der rotbraunen Lösung farbloses, grobkristallines 50. Die kalt abgefritteten und i.Vak. getrockneten Kristalle überzogen sich sofort mit einer dunkelbraunen Schicht (Lichteinwirkung?). Sie sind aus Benzol umkristallisierbar, aus Hexan jedoch nur als helloliv-farbenes, feines Pulver zurückzuerhalten (Änderung der Aggregation?).

Ausbeute: 3.13 g (42.6%) 50

$(\text{C}_3\text{HgNBCu})_x$ ($x \cdot 133.47$)

ber.: C 27.00 H 6.80 N 10.49 B 8.10 Cu 47.61

gef.: C 29.98 H 7.71 N 10.27 B 7.95 Cu 47.12

m/e : 534 ($x = 4$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (Et_2O) : 53.6 ppm $h(1/2) = 370$ Hz

$^{11}\text{B-NMR}$ (Pentan): 53.5 ppm

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6H_6) : 52.9 ppm

$^1\text{H-NMR}$ (Pentan): 0.42(6) (*) 2.85(2), 2.92(1), 2.96(1) ppm

$^1\text{H-NMR}$ (Et_2O) : 0.40(6), 0.83(6), 2.83(2), 2.88(1), 2.95(1) ppm

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6) : 0.45(6), 0.95(6) 2.75(2), 2.81(1), 2.84(1) ppm

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 ; $+45^{\circ}\text{C}$) : 0.45, 0.92 ppm

$+50^{\circ}\text{C}$: 0.58, 0.88 ppm

$+55^{\circ}\text{C}$: 0.65 ppm

$+80^{\circ}\text{C}$: 0.65 ppm(12) 2.80(2), 2.85(1), 2.88(1) ppm

NMR-Röhrchen überziehen sich binnen kurzem mit einem Cu-Spiegel, was bisher auch die Aufnahme eines $^{14}\text{N-NMR}$ -Spektrums verhindert hat.

IR: 2960sh, 2925m, 2880w, 2800w, 1458m, 1418m, 1325sh, 1305ss, 1268s, 1142w, 1095m, 1008w, 920w, 600m(breit) [cm^{-1}]

* vom LM verdeckt

3.2 Borfunktionelle 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidine

65) 2-Methylseleno-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin, 521

8.5 g (45.2 mmol) MeSeSeMe wurden bei -60°C mit 60 ml NH_3 überschichtet und mit 2.1 g (90 mmol) Natrium in kleinen Stücken versetzt. Gegen Ende der Reaktion schlug die Farbe der entstandenen Suspension nach blau um. Nach Entfernen des Kühlbads und des Trockeneis-Rückflußkühlers dampfte das Ammoniak ab und hinterließ eine farblose Kruste. Nach halbstündiger Trocknung im ÖV bei RT wurde sie in 100 ml Hexan aufgeschlämmt und innerhalb einer Stunde mit einer Lösung von 7.4 g (56 mmol) 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin in 20 ml Hexan bei RT versetzt. Nach 2 Std. Rückflußkochen und 48 Std. Rühren wurde auf etwa zwei Fünftel Volumens eingeeengt, der farblose Niederschlag abgefrittet (5.9 g, 178% ber. für NaCl) und das Filtrat an einer Drehbandkolonne fraktioniert destilliert.

Badtemp.[$^{\circ}\text{C}$]	Dampftemp.[$^{\circ}\text{C}$]	Druck[Torr]	Menge	Ident.
80-90	68	720	40ml	Hexan
90-100	55	487 - 0.1	3ml	"
100	43-47	0.1	1.2g	<u>521</u>
100-120	48	0.1	5.9g(55%)	<u>521</u>

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BN}_2\text{Se}$ (190.94)

ber.: C 31.45 H 6.86 N 14.67

gef.: C 31.60 H 6.86 N 14.87

m/e : 192 (bez. auf ^{11}B , ^{80}Se)

^1H -NMR (o.LM): 3.17(4), 2.64(6), 1.85(3) $\text{J}_{77\text{SeCN}} \approx 10 \text{ Hz}$

^{11}B -NMR(o.LM): 31.7 ppm

IR: 2965/2935/2880/2840/2785/s, 1505sh, 1497s, 1470m, 1440s, 1400ss, 1343m, 1286s, 1268m, 1233s, 1200m, 1085sh, 1076s, 1037w, 980w, 910w, 600w, 552w, 532w [cm^{-1}].

PE (erste Banden): 7.58, 7.72, 8.08, 9.86, 10.23, 12.04 [eV].

66) 2-Dimethylphosphino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin, 52g

Aus 25.0 g (134 mmol) $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Me}_2^{271}$ und 5.2 g (137 mmol) LiAlH_4 in Dioxan gewonnenes $\text{Me}_2\text{PhP}^{272}$ wurde in 162 ml (267 mmol)

einer 1.65 mⁿBuLi-Lösung in Hexan aufgefangen. Die (zwei Monate in der Tiefkühltruhe aufbewahrte) Suspension von Me₂PLi in Hexan wurde bei -40°C unter Rühren mit einer Lösung von 35,5 g (268 mmol) 52n in 20 ml Hexan tropfenweise versetzt. Anschließend wurde noch 12 Std. bei RT gerührt, das Filtrat bei -20°C auf ein Drittel des Volumens eingeeengt, abgefrittet und das Filtrat an der Drehbandkolonne fraktioniert. Nach Lösungsmittel destillierte reines 52g bei 34-38°C/10⁻² Torr über. Ausbeute: 18.4 g (43%), klare, farblose Flüssigkeit.

C₆H₁₆BN₂P (158.0)

ber.: C 45.61 H 10.21 N 17.73 B 6.84

gef.: C 45.48 H 10.08 N 17.82 B 6.75

m/e : 158 (bez. auf ¹¹B)

¹H-NMR (o.LM): 3.13(4), 2.71(6), 1.15(6,D,J_{PCH} ≈ 2 Hz) ppm

¹¹B-NMR(o.LM): 33.0 ppm h(1/2) ≈ 145 Hz

¹⁴N-NMR(o.LM): -299 ppm

³¹P-NMR(o.LM): -129.8 ppm h(1/2) ≈ 120 Hz

IR: 2960/2880/2850/2780/s, 1505s,1475m,1440s,1405ss,1328s, 1292/1285s,1258w,1232m,1190w,1080s,1050w,1032w,960w,937m, 892w,863w,840w,697w,610w,560sh,530w [cm⁻¹]

PE (erste Banden): 7.54,9.54,10.41,12.06 [eV]

67) 2-Isothiocyano-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin, 53f

15.9 g (102 mmol) AgNCS wurden in 50 ml Et₂O aufgeschlämmt und bei RT mit 10.0 g (75.5 mmol) 52n in 10 ml Et₂O gelöst, tropfenweise versetzt. Der Ether begann unter Rückfluß zu siedern und ein braunvioletter Niederschlag bildete sich. Nach 1 Std. wurde alles Flüchtige abkondensiert, der Ether verjagt und der Rückstand an der Drehbandkolonne destilliert.

Ausbeute: 7.4 g (63%) Sdp.: 98-100°C/12 Torr, farblose Flüssigkeit

C₅H₁₀BN₃S (155.03)

ber.: C 38.74 H 6.50 N 27.10

gef.: C 38.32 H 6.44 N 26.37

$^1\text{H-NMR}$ (o.LM): 3.16(4), 2.58(6) ppm

$^{11}\text{B-NMR}$ (o.LM): 19.8 ppm

$^{14}\text{N-NMR}$ (o.LM): -272 ppm, $h(1/2) = 90$ Hz (NCS-Signal zu breit)

PE (erste Banden): 7.96, 9.01, 10.35, 12.3, 13.0 [eV]

IR: 2970/2920/2900/2860/2800 s, 2100ss, 1530sh, 1515ss, 1498s, 1475s, 1448s, 1412ss, 1330sh, 1320s, 1295s, 1248m, 1208m, 1070w, 1025ss, 948m, 853m, 612w, 588ss, 568w [cm^{-1}]

68) 2-Isocyanato-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin, 53e

Analog Versuch 67 wurden 13.1 g (87.4 mmol) AgNCO mit 11.57 g (87.4 mmol) 52n zur Reaktion gebracht. Auf gleiche Weise aufgearbeitet, destillierten 4.4 g (36%) 53e, Sdp.: $67^\circ\text{C}/12$ Torr, als klare, farblose Flüssigkeit. 53e polymerisiert (?) bei RT innerhalb weniger Tage, bei -25°C unvollständig im Laufe von Wochen.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{BN}_3\text{O}$ (138.97)

ber.: C 43.22 H 7.25 N 30.24

gef.: C 42.80 H 7.07 N 29.66

$^1\text{H-NMR}$ (o.LM): 3.15(4), 2.88(6) ppm

$^{11}\text{B-NMR}$ (o.LM): 22.1 ppm

$^{14}\text{N-NMR}$ (o.LM): 351 ppm, $h(1/2) = 180$ Hz (NCO-Signal zu breit)

PE (erste Banden): 7.90, 9.42, 10.52, 10.68, 11.49, 12.60 [eV]

IR: 2960/2940/2920/2890/2880/2860/2790/s, 2290ss, 2150w, 1652m, 1590m, 1530sh, 1510ss, 1470m, 1445s, 1410s, 1370w, 1295s, 1245s, 1212m, 1097s, 1070w, 1040w, 610sh, 590s [cm^{-1}].

69) 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin, 52m

6.0 g (33.6 mmol) SbF_3 in 100 ml Xylol suspendiert, wurden bei -70°C mit 14.55 g (14.78 ml, 100.7 mmol) 52k versetzt. Nach Erreichen von RT rührte man die Reaktionsmischung noch zwei Tage, wobei sie sich rotviolett färbte. Dann wurde noch 1 Std. bei 60°C gehalten und anschließend alles bei 60°C i.Vak. Flüchtige abkondensiert. Das Kondensat wurde an der Drehbandkolonne destilliert. Bei $100-105^\circ\text{C}/740$ Torr gingen 7.2 g (62%) 52m als klare, farblose, an

der Luft stark rauchende Flüssigkeit über. Eine zweite Fraktion (105-132°C/740 Torr) enthielt 52m, Sb(SMe)₃ und Xylol. Der Rückstand bestand aus Xylol und Sb(SMe)₃.

C₄H₁₀BN₂F (115.95)

ber.: C 41.44 H 8.69 N 24.16

gef.: C 41.12 H 8.29 N 23.63

m/e : 116 (bez. auf ¹¹B)

¹H-NMR (o.LM): 3.04(4, D, ⁵J_{FBNCH} ≈ 2 Hz), 2.50(6) ppm

¹¹B-NMR(o.LM): 23.6 ppm

¹⁴N-NMR(o.LM): -344 ppm, h(1/2) = 400 Hz

¹⁹F-NMR(o.LM): -167.9 ppm, breit

PE (erste Banden): 7.90, 9.64, 12.1, 12.9 (eV]

Bei -25°C aufbewahrt, entstanden Kristalle in der Flüssigkeit, die sich nach Isolierung partiell wieder verflüssigten.

In den NMR-Spektren waren folgende Signale neu hinzugekommen:

¹H-NMR : 2.90(4, breit), 2.35(6, breit) ppm

¹¹B-NMR: 7.3(1), 0.4(1, T, J_{BF}=43 Hz) ppm

¹⁹F-NMR: -166.5(Quart., J_{BF}=43 Hz) ppm

Durch Umkondensieren konnten diese Signale wieder zum Verschwinden gebracht werden, kehrten aber nach Tagen mit dem Auftreten von Kristallen wieder zurück.

D Zusammenfassung der Ergebnisse

1 N-Metall-aminoborane

Die N-Lithiierung von Me_2BNHMe 1 mit LiMe führt in einer lösungsmittelabhängigen Konkurrenzreaktion unter Deprotonierung zu Me_2BNMeLi , 2, und unter Carbanion-Addition an das Lewis-saure Boratom zu $[\text{Me}_3\text{BNHMe}]\text{Li}$, 3. 3 eliminiert langsam CH_4 und geht in 2 über. In Nebenreaktionen reagiert 3 mit LiMe bzw. mit 2, und 2 setzt sich auch mit 1 um. Endprodukte dieser Reaktionen sind u.a. LiBMe_4 und $(\text{MeBNMe})_3$.

Die Bildungstendenz von 2 läßt sich durch basische Lösungsmittel oder sterisch anspruchsvolle Organylreste im Lithiierungsagens steigern. Eine N-Lithiierung von 1 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ wird nicht erzielt. Statt dessen entsteht in sehr langsamer Reaktion CH_4 und $(\text{MeBNMe})_3$.

Reines 3 erhält man aus 1 und $^t\text{BuLi}$ in Pentan, das 1:1 Addukt mit TMEDA aus 1 und LiMe in Gegenwart von TMEDA. NMR-, IR- und Massenspektren geben Hinweise auf die Struktur beider Verbindungen.

Bei der Lithiierung von $\text{Me}_2\text{BNHSiMe}_3$ und $\text{Me}_2\text{BNHNMe}_2$ finden entsprechende Konkurrenz-Reaktionen statt. Das Trimethylsilylderivat zeigt eine höhere Additionstendenz, aber auch raschere CH_4 -Eliminierung aus dem Addukt als 1, während das Hydrazinoboran rasch lithiiert wird. Instabile Zwischenstufen analog 3 sind nachweisbar. NMR-, IR- und Massenspektren geben Hinweise auf Assoziationsgrad und Struktur.

Die N-Lithiierung des Diborylamins $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NH}$ gelang selbst mit LiMe/TMEDA oder Li^tBu nicht.

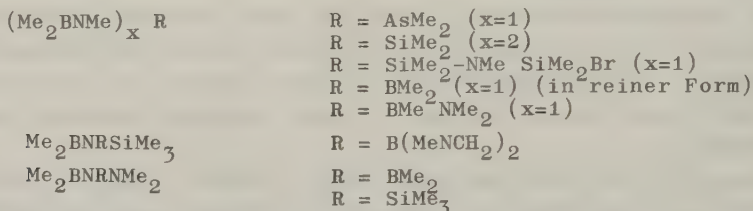
Bei N-Metallierungsreaktionen mit Methylgrignardverbindungen an den Trisaminoboranen Tris(monomethylamino)boran, 1,8,10,9-Triazaboradekalin und 2-Monomethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin zeigen sich drei Effekte: MeMgI führt im Vergleich zu MeMgCl in Et_2O zu Produkten mit einem Mg/I Verhältnis >1 .

THF erhöht, verglichen mit Et_2O , die Ausbeute an Methan, führt aber, entsprechend der Verschiebung eines Schlenk-Gleichgewichts, zu halogenarmen Produkten.

Von den eingesetzten Trisaminoboranen wird 1,8,10,9-Triazaboradekalin glatt zweifach grignardiert, der Versuch einer Dreifach-Metallierung an $\text{B}(\text{NHMe})_3$ gelingt nur unvollständig, während es bei der Reaktion von $(\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BNHMe}$ zu einer Abspaltung der exocyclischen Aminogruppe, bei Methylierung am Boratom, kommt.

Die Grignardierung von 1 liefert ein an Bor verarmtes Produkt. ZnMe_2 reagiert mit 1 in der Kälte nicht, in der Hitze wird allmählich CH_4 und $(\text{MeBNMe})_3$ gebildet, ZnMe_2 wird zurückgewonnen offenbar durch Zersetzung eines $\text{Me}_2\text{BNMeZnMe}$ -Intermediats.

N-Lithio-aminoborane erwiesen sich als wertvolle Reagenzien zur Darstellung neuer N-funktioneller Aminoborane. Durch Umsetzung kovalenter Arsen-, Silizium- und Borhalogenverbindungen sind zugänglich:



NMR-, Massen- und PE-Spektren geben Aufschluß über Struktur und elektronische Eigenschaften der Verbindungen. Nicht befriedigend erklärt werden kann z.Zt. die anomal hohe ^{11}B -Abschirmung in $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NNMe}_2$.

Versuche zur Synthese von $\text{Me}_2\text{BNMeSiCl}_3$ führten nur zu SiCl_4 und Cl-ärmeren Silylaminoboranen. Ebenso wurden anstelle längerer BN- und BNSi-Ketten wegen der erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen nur deren Zyklisierungsprodukte erhalten.

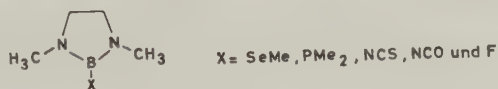
Reaktionen von N-Lithioamino-dimethylboranen mit Metallhalogeniden führten zu Verbindungen des Typs $(\text{Me}_2\text{BNMe})_x\text{R}$ mit $\text{R} = \text{HgMe} \quad (x=1)$, $\text{R} = \text{Hg} \quad (x=2)$ und $\text{R} = \text{Cu}_4 \quad (x=4)$.

In diesen Verbindungen liegen nach NMR- und massenspektrometrischen Untersuchungen intakte BN- π -Systeme vor. Die Quecksilberderivate sind monomer, die Daten der Kupferverbindung sprechen für ein Tetrameres. Die Verbindungen sind im Licht zersetzlich und extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Isolierung einer Verbindung mit $\text{R} = \text{Sn} \quad (x=2)$ gelang noch nicht. Aus der Reaktion von SnCl_2 mit 2 Mol $\text{Me}_2\text{BNLiSiMe}_3$ entsteht nach spektroskopischen Befunden ein dimeres Stannadiaza-boretidin.

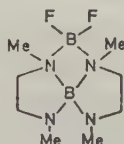
2 PE-spektroskopische Untersuchungen an B-funktionellen

1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinen

Für diese Untersuchungen wurden folgende Derivate erstmals dargestellt:

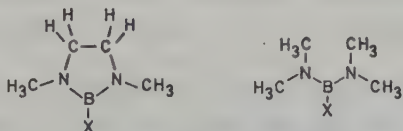


Beim Fluor-Abkömmling zeigt sich eine reversible "anomale" Dimerisation zu



Die Ionisierungsenergien der Diazaborolidine und die darauf aufgebauten qualitativen MO-Korrelationen zeigen deutlich, daß nur $X = \text{NMe}_2$ und OMe eine starke π -Wechselwirkung mit dem BN_2 -System des Ringes eingehen. Die Verhältnisse beim Fluorderivat sind schwer abzuschätzen. Innerhalb einer Gruppe des Periodensystems nimmt die π -Wechselwirkung erwartungsgemäß ab. Einige Feineffekte lassen sich mit einer $(p \rightarrow d)\pi$ -Rückbindung vereinbaren. Substituenten, die selbst Mehrfachbindungen enthalten, stehen in π -Wechselwirkung mit dem BN_2 -System, soweit sterische Verhältnisse dies erlauben. Eine Interpretation der Daten des Cyano-, Isocyanato- und Isothiocyanato-diazaborolidins wird durch den schlecht abzuschätzenden -I-Effekt des Substituenten und durch die unbekannte Geometrie der NCO - und NCS -Substituenten erschwert.

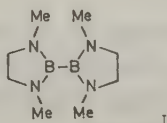
Der Datenvergleich mit entsprechenden Bis(dimethylamino)boranen zeigt, daß die Wirkung der Substituenten auf beide BN_2 -Systeme gleich ist.



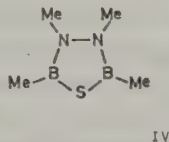
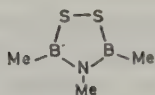
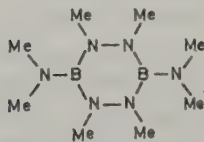
Ein "Geometrie-effekt" des Substituenten X im offenkettigen System ist von untergeordneter Bedeutung und wird erst bei besonders sperrigen Resten X (t Bu, SiMe₃, Ph) relevant. Ladungs- und Bindungsordnungen aus CNDO/S-Modellrechnungen zeigen die erwarteten wechselseitigen Abhängigkeiten. Auch die Rechnungen schreiben nur den NMe₂- und OMe-Derivaten eine starke BX- π -Bindung zu.

3 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalyse von I bestätigt die aufgrund der PE-Spektren vermutete Struktur. Eine publizierte, aus Massenspektren gefolgerte Konstitution mit zwei annellierten Sechsringen ist unzutreffend.

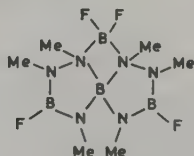


Strukturanalysen der 6 π - und 8 π -BN-Heterozyklen II-IV



untermauern die Theorie, daß die Hückel-Regel im Bereich der B-N-Heterozyklen ein nützliches Prinzip zur Vorhersage von Ringplanarität und π -Elektronendelokalisierung darstellt.

Eine Strukturuntersuchung von dimerem 3,5-Fluor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin ermittelt dessen Konstitution als ein unter Substituentenwanderung, d.h. "anomal" gebildetes Dimeres V.



Literaturverzeichnis

- 1) E.WIBERG, Naturwissenschaften 35,182,212(1948).
- 2) K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, Boron-Nitrogen-Compounds, Springer Verlag Berlin, New York (1965).
- 3) A.MELLER, Organomet.Chem.Rev. 2,1(1967) und dort zit.Literatur.
- 4) H.J.BECKER und H.T.BAECHLE, Advances in Chemistry 42,71(1964) und dort zitierte Literatur.
- 5) H.BECKER und J.GOUBEAU, Z.Anorg.Allg.Chem. 270,273(1952).
- 6) K.NIEDENZU, J.W.DAWSON und P.FRITZ, Z.Anorg.Allg.Chem. 342,297(1966).
- 7) G.J.BULLEN und N.H.CLARK, Chem.Comm.(London) 1967,670.
- 8) R.HOFFMANN, Advances in Chemistry 42,78(1964).
- 9) Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie
M.Becke-Goehring, K.Ch.Buschbeck
Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Band 22, Teil 4
Springer Verlag, Berlin Heidelberg-New York 1975.
- 10) H.NÖTH in Progress in Boron Chemistry 3,
Herausgeber H.STEINBERG und R.J.BROTHERTON,
Pergamon Press London, 1970.
- 11) J.GOUBEAU und H.J.BECKER, Z.Anorg.Allg.Chem. 268,133(1952) und folgende in 2) zitierte Literatur.
- 12) K.NIEDENZU, und J.W.DAWSON, J.Amer.Chem.Soc. 82,4223(1960).
- 13) M.F.LAPPERT, T.BARFIELD und J.LEE, J.Chem.Soc.(London) A 1968,554.
- 14) D.IMBERY, A.JAESCHKE und H.FRIEBOLIN,
Org.Magn.Resonance 2,271(1970).
- 15) K.NIEDENZU, C.D.MILLER, S.L.SMITH, Z.Anorg.Allg.Chem.372,337(1970).
- 16) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber. 99,1049(1966).
- 17) H.NÖTH in Gmelin Handbuch der Anorg.Chemie
M.Becke-Goehring, K.Ch.Buschbeck, Ergänzungswerk zur 8.Auflage,
Band 23 Teil 5, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1975.
- 18) W.BECK, W.BECKER, H.NÖTH und B.WRACKMEYER,
Chem.Ber. 105,2883(1972).
- 19) G.J.BULLEN und N.H.CLARK, J.Chem.Soc.(London) A 1970,992.
- 20) F.B.CLIPPARD Jr. und L.S.BARTELL, Inorg.Chem. 9,2439(1970).
- 21) A.W.CLARK und G.A.ANDERSON, Chem.Comm.(London) 1969,1082.
- 22) G.J.BULLEN und N.H.CLARK, J.Chem.Soc.(London) A 1969,404.
- 23) S.D.WORLEY, Chem.Rev. 71,295(1971).
- 24) H. BOCK und B.G.RAMSEY, Angew.Chem. 85,773(1973).
- 25) H. BOCK in Gmelin Handbuch der Anorg.Chemie
M.Becke-Goehring, K.Ch.Buschbeck, Springer Verlag 1975
Ergänzungswerk zur 8.Auflage Band 23, Teil 5.

- 26) I.GEISLER und H.NÖTH, Chem.Ber. 106,1943(1973)
und dort zitierte Literatur.
- 27) R.L.WELLS und R.H.NEILSON, Synth.Inorg.Met.Org.Chem. 3,137(1973)
und dort zitierte Literatur.
- 28) H.NÖTH und W.REGNET, Advances Chem.Ser. 42,166(1964).
- 29) M.F.LAPPERT, H.PYSTORA und M.RIEBER, J.Chem.Soc.1965,4256.
- 30) W.STORCH, Dissertation, Univ.München 1974.
- 31) H.NÖTH, W.STORCH und D.REINER, Chem.Ber. 106,1508(1973).
- 32) B.WRACKMEYER, Dissertation, Univ.München 1973.
- 33) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, J.Organomet.Chem. 16,357(1969).
- 34) W.STORCH und H.NÖTH, Chem.Ber. im Druck.
- 35) O.J.SCHERER, Organomet.Chem.Rev. A 3, 281(1968).
- 36) H.NÖTH und M.J.SPRAGUE, J.Organomet.Chem. 22,11(1970).
- 37) W.FUSS und H.BOCK, Chem.Ber. 104,1687(1971).
- 38) M.J.S.DEWAR und P.M.MAITLIS, J.Amer.Chem.Soc. 83,187(1961).
- 39) R.J.WAGNER und J.L.BRADFORD, Inorg.Chem. 1,99(1962).
- 40) S.LUKAS, Dissertation Univ.München 1962.
- 41) I.GEISLER, Dissertation, Univ.Marburg, 1969.
- 42) J.GEISLER und H.NÖTH, Chem.Comm.(London) 1969,775.
- 43) J.GEISLER und H.NÖTH, Chem.Ber. 103,2234(1970).
- 44) W.TINHOF, Dissertation Univ.München 1973.
- 45) W.REGNET, Dissertation Univ.München 1973.
- 46) H.NÖTH und W.REGNET, Z.Anorg.Allg.Chem. 352,1(1967).
- 47) H.NÖTH und G.ABELER, Angew.Chem. 77,506(1965).
- 48) H.NÖTH und G.ABELER, Chem.Ber. 101,969(1968).
- 49) P.FRITZ, K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, Inorg.Chem. 4,886(1965).
- 50) H.VAHRENKAMP, Dissertation Univ.München 1967.
- 51) E.G.ROCHOW und C.R.KRÜGER, Angew.Chem. 75,793(1963).
- 52) J.M.MALLAN und R.L.BEBB, Chem.Rev. 69,693(1969)
und dort zitierte Literatur.
- 53) D.J.PETERSON, J.Org.Chem. 32,1717(1967)
und dort zitierte Literatur.
- 54) G.G.EBERHARDT und W.A.BUTTE, J.Org.Chem. 29,2928(1964).
- 55) U.SCHÖLLKOPF in HOUBEN-WEYL: 13/1 S.103 ff.
"Die Methoden der Organischen Chemie", Georg Thieme Verlag,
Stuttgart (1970), und dort zitierte Literatur.
- 56) T.L.BROWN, Adv.Organomet.Chem. 3,365(1965) und dort zit.Literatur.
- 57) G.E.COATES, M.L.H.GREEN und K.WADE, Organometallic Compounds,
3.Aufl. Bd.I. Methuen & Co., Ltd., London 1967 und dort zit.Lit.
- 58) B.J.WAKEFIELD, "The Chemistry of Organolithium Compounds"
- 59) A.W.LANGER "Polyamine Chelated Alkali Metal Compounds"
in Advances in Chemistry, Ser. 130,56(1974).
- 60) T.AOYAGI, H.M.M.SHEARER und K.WADE, Chem.Comm.(London) 1976,164.

- 61) J.E.SMITH and C.A.KRAUS, J.Amer.Chem.Soc. 73,2751(1951).
- 62) A.K.HOLLIDAY und N.R.THOMPSON, J.Chem.Soc.(London) 1960,2695.
- 63) R.KÖSTER, Privat-Mitteilung.
- 64) H.C.BROWN, M.GERSTEIN und M.D.TAYLOR, J.Amer.Chem.Soc. 66,431(1944).
- 65) H.C.BROWN und M.D.TAYLOR, J.Amer.Chem.Soc. 69,1332(1947).
- 66) H.C.BROWN und S.SUJISHI, J.Amer.Chem.Soc. 70,2878(1948).
- 67) T.L.BROWN, R.L.GERTEIS, D.A.BAFUS und J.A.LADD, J.Amer.Chem.Soc. 86,2134(1964).
- 68) P.WEST und R.WAACK, J.Amer.Chem.Soc. 89,4395(1967).
- 69) R.HUISGEN und J.SAUER, Angew.Chem. 72,91,100(1960).
- 70) J.BERKOWITZ, D.A.BAFUS und T.L.BROWN, J.Phys.Chem. 65,1380(1961).
- 71) M.SCHLOSSER, "Struktur und Reaktivität polarer Organometalle" Springer Verlag, Berlin,Heidelberg,New York(1973).
- 72) L.D.MCKEEVER, R.WAAK, M.A.DORAN und E.B.BAKER, J.Amer.Chem.Soc. 91,1057(1969).
- 73) P.D.BARTLETT, C.V.GOEDEL und W.P.WEBER, J.Amer.Chem.Soc. 91,7425(1969).
- 74) H.L.LEWIS und T.L.BROWN, J.Amer.Chem.Soc. 92,4664(1970).
- 75) R.P.QUIRK, D.E.KESTER und R.D.DELANEY, J.Organomet.Chem.59, 45(1973).
- 76) T.L.BROWN, Accounts Chem.Res. 1,27(1968).
- 77) D.S.MATTESON "Organometallic Chemistry", Academic Press, New York (1974).
- 78) W.H.GLAZE, J.Organomet.Chem. 68,1(1974).
- 79) W.E.RHINE und G.D.STUCKY, J.Amer.Chem.Soc. 97,737(1975).
- 80) J.J.BROOKS und G.D.STUCKY, J.Amer.Chem.Soc. 94,7333(1972).
- 81) S.P.PATTERMAN, I.L.KARLE und G.STUCKY, J.Amer.Chem.Soc. 92,1150(1970).
- 82) R.P.ZERGER und G.D.STUCKY, Chem.Comm.(London) 1973,44.
- 83) P.WEST in "MTP-International Review of Science",Inorganic Series One, Vol 4, Organometallic Derivatives of the Main Group Elements H.J.EMELEUS, B.J.AYLETT; Butterworth, London (1972) und dort zitierte Literatur.
- 84) TH.F.SCHAAF, W.BUTLER, M.D.GLICK und J.P.OLIVER, J.Amer.Chem.Soc. 96,7593(1974).
- 85) D.MOOTS, A.ZINNIUS und B.BÖTTCHER, Angew.Chem. 81,398(1969).
- 86) U.WANNAGAT und H.NIEDERPRÜM, Chem.Ber. 94,1540(1961).
- 87) F.A.SETTLE, M.HAGGERTY and J.F.EASTHAM, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2076(1964).
- 88) T.L.BROWN, L.M.SEITZ und B.Y.KIMURA, J.Amer.Chem.Soc. 90,3245(1968).
- 89) W.MCFARLANE und D.S.RYCROFT, J.Organomet.Chem. 64,303(1974).

- 90) A.L.COWLEY und W.D.WHITE, J.Amer.Chem.Soc. 91,34(1969).
- 91) M.F.GUEST, I.H.HILLER und V.R.SAUNDERS, J.Organomet.Chem. 44,59(1972).
- 92) K.ZIEGLER, K.NAGEL und M.PATHEIGER, Z.Allg.Anorg.Chem. 289, 345(1955).
- 93) H.BÜRGER, Angew.Chem. 85,528(1973).
- 94) U.WANNAGAT, Pure and appl.Chem. 19,329(1969).
- 95) B.J.AYLETT in Preparative Inorganic Reactions Vol 2, W.L.Jolly, Interscience Publishers S.112 ff. (1965).
- 96) D.C.BRADLEY, Adv. in Inorg.Chem.Radiochem. Vol 15, 259(1972) H.J.Emeleus, A.G.Sharpe; Academic Press N.Y. und London.
- 97) D.C.BRADLEY und M.H.CHISHOLM, Acc.Chem.Res. 9,273(1976).
- 98) H.NÖTH und H.SUCHY, Chem.Ber. 104,549(1971).
- 99) H.NÖTH, W.REGNET, H.RIHL und R.STANDFEST, Chem.Ber. 104,722(1971).
- 100) J.KRONER, D.NÖLLE und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 28b,413(1973).
- 101) a. H.C.BROWN und S.P.RHODES, J.Amer.Chem.Soc. 91,4306(1969).
b. G.ZWEIFEL und H.ARZOUMANIAN, J.Amer.Chem.Soc. 89,291(1967).
- 102) R.KÖSTER, mündliche Privat-Mitteilung.
- 103) H.NÖTH, Chem.Ber. 104,558(1971).
- 104) P.RADEMACHER, Chem.Ber. 108,1548(1975).
- 105) P.RADEMACHER, Angew.Chem. 85,410(1973).
- 106) H.NÖTH, R.ULLMANN und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber. 106,1165(1973).
- 107) R.ULLMANN, Dissertation, Univ.München 1975.
- 108) D.NÖLLE, Dissertation,Univ.München 1975.
- 109) J.KRONER, Habilitationsschrift, Univ.München 1976.
- 110) K.BARLOS, G.HÜBLER, P.WANNINGER, N.WIBERG, H.NÖTH und B.WRACKMEYER, J.Magnetic Resonance im Druck.
- 111) R.KROLL, Staatsexamensarbeit Univ.München 1974.
- 112) H.FUSSTETTER, R.KROLL und H.NÖTH, Chem.Ber. im Druck.
- 113) L.DIPPELT, Fortgeschrittenenpraktikum, Univ.München 1974.
- 114) J.GOUBEAU, Angew.Chem. 78,565(1966).
- 115) E.C.ASHBY, Quart.Rev. 21,259(1967).
- 116) D.F.EVANS und G.V.FAZAKERLEY, J.Chem.Soc. (A) 1971,184.
- 117) E.C.ASHBY und F.WALKER, J.Organomet.Chem. 7,7(1967).
- 118) U.WANNAGAT und H.KUCKERTZ, Angew.Chem. 75,95(1963).
- 119) K.NIEDENZU, J.W.DAWSON und W.WEBER, Inorg.Chem. 5,726(1966).
- 120) T.WEIL, B.PRIJS und H.ERLENMEYER, Helv.Chim.Acta 35,1412(1952).
- 121) E.FRANKLAND, Jahresber. 419(1867).
- 122) M.H.ABRAHAM und J.A.HILL, J.Organomet.Chem. 7,23(1967).
- 123) H.M.M.SHEARER und C.B.SPENCER, zitiert in 57).

- 124) K.H.THIELE, Z.Allg.Anorg.Chem. 322,71(1963).
- 125) G.E.COATES und D.RIDLEY, J.Chem.Soc. 1965,1870.
- 126) N.J.LEONARD und J.V.PAUKSTELIS, J.Org.Chem. 28,3021(1963).
- 127) G.GUNDERSEN, Privat-Mitteilung 1976.
- 128) R.HOFFMANN, J.Chem.Phys. 39,1397(1963).
- 129) R.HOFFMANN, J.Chem.Phys. 40,2474(1964).
- 130) J.N.MURRELL und A.J.HARGET,
"Semiempirical Self-Consistent-Field Molecular
Orbital Theory of Molecules, J.Wiley, New York (1972).
- 131) R.HOFFMANN, J.Chem.Phys. 40,2480(1964).
- 132) D.R.ARMSTRONG, B.J.DUKE und P.G.PERKINS, J.Chem.Soc.(A)
1969,2566.
- 133) J.KRONER, Privat-Mitteilung 1976.
- 134) M.A.ROBB, W.J.HAINES und I.G.CSIZMADIA,
J.Amer.Chem.Soc. 95,42(1973).
- 135) M.R.COLLIER, M.F.LAPPERT, R.SNAITH und K.WADE,
J.Chem.Soc. (Dalton) 1972,370.
- 136) G.J.BULLEN und K.WADE, Chem.Comm. 1971,1122.
- 137) B.R.GRAGG und K.NIEDENZU, Syn.React.Inorg.Metal.Org.Chem.6,
275(1976).
- 138) B.SAMUEL und K.WADE, J.Chem.Soc.(A) 1969,1742.
- 139) J.C.KOTZ, R.J.v.d.ZANDEN und R.G.COOKS, Chem.Comm. 1970,932.
- 140) W.ZEILHOFER, Staatsexamensarbeit, Univ.München, 1973.
- 141) G.KOPIETZ, Staatsexamensarbeit, Univ.München, 1976.
- 142) K.MAIER, Dissertation, Univ.Marburg, 1971.
- 143) R.GOETZE, Dissertation, Univ.München, 1976.
- 144) K.BARLOS, Dissertation in Vorbereitung, Univ.München, 1977.
- 145) W.STORCH und H.NÖTH, Univ.München, unveröffentlichte Unter-
suchungen.
- 146) L.F.FIESER und M.FIESER, Organische Chemie, Verlag Chemie,
Weinheim 1965.
- 147) J.G.NOLTES, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 84,126,782(1965).
- 148) K.H.THIELE und M.BENDALL, Z.Anorg.Allg.Chem. 379,199(1970).
- 149) a. J.L.DYE, J.M.CERASO, M.I.LOK, B.L.BARNETT und F.J.TENAN,
J.Amer.Chem.Soc. 96,608(1974).
b. F.J.TENAN, B.L.BARNETT und J.L.DYE, J.Amer.Chem.Soc.96,
7203(1974).
- 150) K.JONAS, K.R.PÖRSCHKE, C.KRÜGER und Y.H.TSAY,
Angew.Chem. 88,682(1976).
- 151) P.A.KOLLMAN in
"Iminium Salts in Organic Chemistry Part 1"
H.BÖHME und H.G.VIEHE
E.C.TAYLOR, "Advances in Organic Chemistry", Vol 9.
J.Wiley, New York,London, 1976.

- 152) R.J.WAGNER und J.L.BRADFORD, Inorg.Chem. 1,93(1962).
- 153) G.ELTER, O.GLEMSER und W.HERZOG, Chem.Ber. 105,115(1972).
- 154) H.NÖTH und P.FRITZ, Z.Anorg.Allg.Chem. 324,129(1963).
- 155) S.ELBEL, H.BERGMANN und W.ENSSLIN, J.Chem.Soc. Faraday II, 70,555(1974).
- 156) W.TINHOF, Dissertation, Univ.München, 1973.
- 157) A.MELLER in Gmelin Handbuch der Anorg.Chemie
M.Becke-Goehring, K.Ch.Buschbeck, Ergänzungswerk
zur 8.Auflage, Band 23,Teil 5, Springer Verlag
Berlin-Heidelberg-New York 1975.
- 158) W.FUSS, Dissertation, Univ.Frankfurt, 1971.
- 159) J.KRONER, D.PROCH, W.FUSS und H.BOCK, Tetrahedron 28,1585(1972).
- 160) O.STARZEWSKI, H.TOMDIECK und H.BOCK,
J.Organomet.Chem. 65,311(1974).
- 161) H.VAHRENKAMP, J.Organomet.Chem. 28,167(1971).
- 162) a. A.B.CORNFORD, D.C.FROST, F.G.HERRING und C.A.MCDOWELL,
Canad.J.Chem. 49,1135(1971).
b. K.KIMURA und K.OSAFUNE, Mol.Phys.29,1073(1975).
- 163) H.SCHICK, Dissertation, Univ.München, 1966.
- 164) A.F.ZHIGACH, R.A.SPITSYN und E.S.SOBOLÉV,
Zh.Obshch.Khim. 43,1963(1973); J.Gen.Chem.(USSR). 43,1946(1973)
- 165) S.F.NELSEN und J.M.BUSCHEK, J.Amer.Chem.Soc. 90,2392(1974).
- 166) M.VEITH, Dissertation, Univ.München, 1971.
- 167) W.BAUMEISTER, Dissertation, Univ.München, 1971.
- 168) D.H.HARRIS und M.F.LAPPERT, Chem.Comm. 1974,895.
- 169) C.D.SCHAEFFER, JR. und J.J.ZUCKERMAN,
J.Amer.Chem.Soc. 96,7160(1974).
- 170) N.N.ZEMLYANSKII, E.M.PANOV und K.A.KOCHESHKOV,
Doklady Akad.Nauk.SSSR. 146,1335(1962).
- 171) T.L.BROWN und G.L.MORGAN, Inorg.Chem. 2,736(1963).
- 172) P.FOLEY und M.ZELDIN, Inorg.Chem. 14,2264(1975).
- 173) D.E.GOLDBERG, D.H.HARRIS, M.F.LAPPERT und K.M.THOMAS,
Chem.Comm. 1976,261.
- 174) M.ZELDIN und R.GSELL, J.Inorg.Nucl.Chem. 37,1133(1975).
- 175) H.BÜRGER, W.SAWODNY und U.WANNAGAT, J.Organomet.Chem. 3,
113(1965).
- 176) H.BÜRGER und U.WANNAGAT, Monatsh. 95,1099(1964).
- 177) T.KAUFFMANN, J.ALBRECHT, D.BERGER und J.LEGLER, Angew.Chem.
79,620(1967).
- 178) TH.GREISER und E.WEISS, Chem.Ber. 109,3142(1976).
- 179) M.F.LAPPERT und R.PEARCE, Chem.Comm. 1973,24.
- 180) J.A.J.JARVIS, B.T.KILBOURN, R.PEARCE und M.F.LAPPERT,
Chem.Comm. 1973,475.

- 181) G.GILMAN, R.G.JONES und L.A.WOODS, J.Org.Chem. 17,1630(1952).
- 182) H.NÖTH, W.TINHOF und B.WRACKMEYER, Chem.Ber. 107,518(1974).
- 183) J.M.GUSS, R.MASON, G.VAN KOTEN und J.G.NOLTES, Chem.Comm. 1972,446.
- 184) C.R.BRUNDLÉ und M.B.ROBIN, J.Amer.Chem.Soc. 92,5550(1970).
- 185) M.VEITH, Angew.Chem. 87,287(1975).
- 186) R.C.PAUL und B.R.SREENATHAN, (ref. in 97), Indian J.Chem.4, 382(1966).
- 187) P.KONRAD, Dissertation, Univ.Marburg, 1968.
- 188) H.M.SEIP, R.SEIP und K.NIEDENZU, J.Mol.Structure 17,361(1973).
- 189) J.KRONER, D.NÖLLE, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN, Z.Naturforsch.29b, 476(1974).
- 190) a. H.FUSSTETTER, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN, Chem.Ber. im Druck;
b. Vortrag beim III.Internat.Meeting on Boron Chemistry (Imeboron III)". Ettal-München (1976).
- 191) W.WINTERSTEIN, Dissertation, Univ.München, 1977.
- 192) R.JEFFERSON, Thesis, Univ.Sussex, 1967.
- 193) T.KOOPMANS, Physica 1,104(1933).
- 194) a. D.W.TURNER, C.BAKER, A.D.BAKER und C.R.BRUNDLÉ, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, London,1970.
b. E.HEILBRONNER, J.P.MAIER und E.HASELBACH, UV Photoelectron Spectra of Heterocyclic Compounds, in Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol 6, (Herausg. A.R.Katritzky) Acad.Press N.Y., 1974.
- 195) H.BOCK, G.WAGNER und J.KRONER, Chem.Ber. 105,3850(1972).
- 196) H.J.LEMPKA, T.R.PASSMORE und W.C.PRICE, Proc.Roy.Soc. A, 304,53(1968).
- 197) G.H.KING, S.S.KRISHNAMURTHY, M.F.LAPPERT und B.J.PEDLEY, Discuss.Faraday Soc. 54,70(1972).
- 198) R.SCHWERTHÖFFER, Dissertation, Univ.München, 1974..
- 199) H.NÖTH und G.HÖLLERER, Chem.Ber. 99,2197(1966).
- 200) M.F.LAPPERT, J.B.PEDLEY, B.T.WILKINS, O.STELTER und E.UNGHER, J.C.S.Dalton 1975,1207.
- 201) a. R.HOFFMANN, Acc.Chem.Res. 4,1(1971);
b. R.HOFFMANN, A.IMAMURA und W.J.HEHRE, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1499(1958).
- 202) J.P.MAIER und D.W.TURNER, J.C.S.FaradayII 69,196(1973).
- 203) P.MASCLÉ, D.GROSJEAN, G.MOUVIER und J.DUBOIS, J.El.Spectr. 2,225(1973) zit. in 109).
- 204) F.BROGLI, E.HEILBRONNER, V.HORNUNG und E.KLOSTER-JENSEN, Helv.Chim.Acta 56,2171(1973).
- 205) S.CRADOCK, E.V.EBSWORTH und J.D.MURDOCH, J.C.S.Faraday II 68,86(1972).
- 206) B.CETINKAJA, G.H.KING, S.S.KRISHNAMURTHY, M.F.LAPPERT und J.B.PEDLEY, Chem.Comm. 1971,1371.

- 207) K.B.WIBERG, Tetrahedron 24,1083(1968).
- 208) H.FUSSTETTER, H.NÖTH, B.WRACKMEYER und W.MCFARLANE,
Chem.Ber. im Druck.
- 209) J.C.HUFFMAN, Thesis, Indiana University, 1973.
- 210) A.SIMON, H.-J.DEISEROTH, E.WESTERBECK und B.HILLENKÖTTER,
Z.Anorg.Allg.Chem. 423,203(1976).
- 211) a. G.H.STOUT und L.H.JENSEN,
"X-Ray Structure Determination. A Practical Guide"
Macmillan Company, New York, 1968.
b. J.PICKWORTH-GLUSKER und K.N.TRUEBLOOD,
"Crystal Structure Analysis", Oxford University Press,
N.Y., 1972.
c. H.LIPSON und W.COCHRAN,
"The Crystalline State. Vol III. The Determination of
Crystal Structures", Cornell University Press, Ithaca,
N.Y., 1966.
d. D.E.SANDS, "Introduction to Crystallography"
W.A.Benjamin Inc. N.Y., 1969.
e. E.R.WÖLFEL,
"Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse"
F.Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1975 und jeweils dort
zitierte Literatur.
- 212) J.C.HUFFMAN, H.FUSSTETTER und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 31b,
289(1976).
- 213) P.C.THOMAS und I.C.PAUL, Chem.Comm. 1968,1130.
- 214) a. M.O.VISSCHER, J.C.HUFFMAN und W.E.STREIB,
Inorg.Chem. 13,792(1974).
b. G.GERMAIN, P.MAIN und M.M.WOOLFSON, Acta.Crystallogr.A27,
368(1971).
c. A.C.LARSON, GENLES, unveröffentlichtes Programm, Los Alamos
Scientific Laboratories, Los Alamos, New Mexico, USA 1970.
d. C.K.JOHNSON, "ORTEP" Report ORNL-TM-3794, Oak Ridge National
Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.
- 215) H.HESS und B.REISER, Z.Anorg.Allg.Chem. 381,91(1971).
- 216) W.BEAMER, J.Amer.Chem.Soc. 48,2979(1948).
- 217) H.FUSSTETTER, J.C.HUFFMAN, H.NÖTH und R.SCHAEFFER,
Z.Naturforsch. 31b,1441(1976).
- 218) R.J.BROTHERTON, A.L.MCCLOSKEY, L.L.PETTERSON und H.STEINBERG,
J.Amer.Chem.Soc. 82,6242(1960).
- 219) M.P.BROWN, A.E.DANN, D.W.HUNT und H.B.SILVER,
J.Chem.Soc. 1962,4648.
- 220) G.L.BRUBAKER und S.G.SHORE, Inorg.Chem. 8,2806(1969).
- 221) L.TREFONAS und W.N.LIPSCOMB, J.Chem.Phys. 28,54(1958).
- 222) M.ATOJI, P.J.WHEATLEY und W.N.LIPSCOMB, J.Chem.Phys. 27,
196(1957).
- 223) R.SEIP und H.M.SEIP, J.Mol.Structure 28,441(1975).

- 224) G.GUNDERSEN, unveröffentlichtes Ergebnis:
 d_{BN} in $\text{MeB}(\text{NHMe})_2 = 1.414 \text{ \AA}$.
- 225) N.C.BAIRD und M.A.WHITEHEAD, *Canad.J.Chem.* 45,2059(1967).
- 226) M.J.LINEVESKY, E.R.SHULL, D.E.MANN und T.WARTIK,
J.Amer.Chem.Soc. 75,3287(1953).
- 227) H.NÖTH und R.ULLMANN, *Chem.Ber.* 108,3125(1975).
- 228) A.ALMENNINGEN, H.M.SEIP und P.VASSBOTN,
Acta Chem.Scand. 27,21(1973).
- 229) H.M.SEIP, R.SEIP und W.SIEBERT, *Acta Chem.Scand.* 27,15(1973).
- 230) H.MONGEOT, J.DAZORD, H.R.ATCHEKZAI und J.P.TUCHAGUES,
Vortrag "IMEBORON III", Ettal-München, 1976.
- 231) F.A.GRIMM und R.F.PORTER, *Inorg.Chem.* 8,731(1969).
- 232) *International Tables for X-ray Crystallography* Kynoch Press,
Birmingham, GB, 1973.
- 233) G.TSCHMUTOWA und H.BOCK, *Z.Naturforsch.* 31b,1611(1976),
ibid. 1616.
- 234) a. C.R.BENNET und D.C.BRADLEY, *Chem.Comm.* 1974,29.
b. K.ISSLEIB und G.BAETZ, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 369,83(1969).
- 235) U.WEIDNER und A.SCHWEIG, *J.Organomet.Chem.* 39,261(1972).
- 236) P.MOLLERE, H.BOCK, G.BECKER und G.FRITZ,
J.Organomet.Chem. 46,89(1972).
- 237) H.J.BECHER, W.SAWODNY, H.NÖTH und W.MEISTER,
Z.Anorg.Allg.Chem. 314,226(1961).
- 238) S.H.BAUER, K.KIMURA und K.KATADA,
J.Amer.Chem.Soc. 88,416(1966).
- 239) W.HAASE, *Z.Naturforsch.* 23a,56(1968).
- 240) R.JOHANSEN, H.M.SEIP und W.SIEBERT,
Acta Chem.Scand. A29,644(1975).
- 241) a. T.C.BISSOT und R.W.PARRY, *J.Amer.Chem.Soc.* 77,3481(1955).
b. A.B.BURG, *J.Amer.Chem.Soc.* 79,2129(1957).
c. L.M.TREFONAS, F.S.MATHEWS und W.N.LIPSCOMB, *Acta Crystallogr.*
14,273(1961).
d. D.F.GAINES und R.SCHAEFFER, *J.Amer.Chem.Soc.* 85,395(1963).
- 242) K.W.BÖDDEKER, S.G.SHORE und R.K.BUNTING, *J.Amer.Chem.Soc.* 88,
4396(1966).
- 243) a. Programm EEES aus dem Programmsystem SHELX, Version vom
1.1.76, von G.M.SHELDRICK, Cambridge GB.
b. Programm L.S. desselben Programmsystems.
- 244) A.C.HAZELL, *J.Chem.Soc. A* 1968,1392.
- 245) A.G.ROBIETTE, G.M.SHELDRICK und W.S.SHELDRICK, *J.Mol.Struct.* 5,
423(1970).
- 246) R.KÖSTER, P.BINGER und W.DAHLHOFF, *Synth.Inorg. and Metalorg.*
Chem. 3,359(1973).
- 247) R.R.RENSHAW und C.E.GREENLAW, *J.Amer.Chem.Soc.* 42,1474(1920).

- 248) a. H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, J.Organomet.Chem. 11,399(1968).
b. P.I.PAETZOLD und H.J.HANSEN, Z.Anorg.Allg.Chem. 345,79(1966).
- 249) H.NÖTH und P.FRITZ, Z.Anorg.Allg.Chem. 324,270(1963).
- 250) J.K.RUFF, J.Org.Chem. 27,1020(1962).
- 251) P.FRITZ, K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, Inorg.Chem. 3,626(1964).
- 252) H.GAHM, Staatsexamensarbeit, Univ.München, 1966.
- 253) H.J.BECHER und J.GOUBEAU, Z.Anorg.Allg.Chem. 268,133(1952).
- 254) H.A.SKINNER und N.B.SMITH, J.Chem.Soc.(London) 1954,2324.
- 255) D.W.AUBREY und M.F.LAPPERT, J.Chem.Soc.(London) 1959,2927.
- 256) D.W.AUBREY, M.F.LAPPERT und M.K.MAJUMDAR, J.Chem.Soc.(London) 1962,4088.
- 257) T.T.WANG, P.J.BUSSE und K.NIEDENZU, Inorg.Chem. 9,2150(1970).
- 258) R.SCHWERTHÖFFER, Dissertation, Univ.München, 1974.
- 259) R.GELTINGER, Dissertation, Univ.München, 1974.
- 260) W.WEBER, J.W.Dawson und K.NIEDENZU, Inorg.Chem. 5,726(1966).
- 261) K.NIEDENZU, P.FRITZ und J.W.DAWSON, Inorg.Chem. 3,1077(1964).
- 262) K.NIEDENZU, P.J.BUSSE und C.D.MILLER, Inorg.Chem. 9,977(1970).
- 263) modifiziert nach
W.SUNDERMEYER und W.VERBEEK, C.A.68,P2989g(1968),
W.SUNDERMEYER, Angew.Chem. 77,241(1965).
- 264) H.J.BERTHOLD, G.GROM und K.STOLL, Z.Anorg.Allg.Chem. 371,
57(1969).
- 265) G.WITTIG und E.BENZ, Chem.Ber. 91.879(1958).
- 266) a. Z.M.MANULKIN, C.A.41, 90(1947).
b. K.P.ZELLER und H.STRAUB in HOUBEN-WEYL XIII,2b,S.86
"Methoden der Organischen Chemie"
Gg.Thieme Verlag, Stuttgart 1974.
- 267) R.C.OSTHOFF und S.W.KANTOR, Inorg.Synth.5,55(1957).
- 268) E.H.AMONOO-NEIZER, R.A.SHAW, D.O.SKOLOVIN und B.C.SMITH, Inorg.Synth.8,19(1966).
- 269) S.D.BREWER und C.P.HABER, J.Amer.Chem.Soc. 70,3888(1948).
- 270) L.BRANDSMA und H.E.WIJERS, Rec.Trav.Chim. 82,71(1963).
- 271) a. K.SASSE in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie"
XII/1,S.188
b. S.A.BUTTER und J.CHATT, Inorg.Synth.15,186(1974).
- 272) G.W.PARSHALL, Inorg.Synth.11,157(1968).
- 273) J.E.CALLEN, C.A.DORNFELD und G.H.COLEMAN, Org.Synth., Coll.Vol 3, 26(1955).
- 274) a. K.NÜTZEL in HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie",
XIII/2a,S.77, Gg.Thieme Verlag Stuttgart, 1973.
b. E.R.COBBURN, Org.Synth., Coll.Vol 3,696(1955).

Anhang

1. Strukturparameter von 3,6-Bis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiflorine, 56

Tab. 24: Atomparameter von 56

Atom	x/a	y/b	z/c
C(1)	-0.0729	0.3240	0.4755
N(1)	-0.1576	0.2285	0.4755
B	-0.2373	0.2068	0.3779
N(2)	-0.1689	0.1862	0.5939
N(2')	-0.3311	0.1862	0.4061
N(3)	-0.2254	0.2032	0.2556
C(2)	-0.0984	0.0727	0.6494
B'	-0.2627	0.2067	0.6221
C(2')	-0.4016	0.0727	0.3506
N(1')	-0.3424	0.2285	0.5245
C(3)	-0.1400	0.1390	0.2196
C(4)	-0.3005	0.2459	0.1541
N(3')	-0.2746	0.2032	0.7444
C(1')	-0.4271	0.3240	0.5245
C(4')	-0.1995	0.2459	0.8459
C(3')	-0.3600	0.1390	0.7804
H(1)	-0.0701	0.4124	0.5303
H(2)	-0.0748	0.3667	0.3947
H(3)	-0.0143	0.2597	0.4980
H(4)	-0.3830	0.0272	0.2807
H(5)	-0.4111	0.0105	0.4068
H(6)	-0.4686	0.1171	0.3206
H(7)	-0.1071	0.2204	0.1736
H(8)	-0.0919	0.1057	0.2940
H(9)	-0.1582	0.0479	0.1658
H(10)	-0.3562	0.2884	0.1827
H(11)	-0.2791	0.3251	0.1632
H(12)	-0.3247	0.1545	0.0981

Tab. 25: Bindungslängen und Bindungswinkel in 56

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]				
B-N(1)	1.422(3)	N(1) B	N(2)	117.5(2)	N(2) C(2) H(6)	113.8(14)
B-N(2)	1.432(3)	N(1) B	N(3)	121.9(2)	H(4) C(2) H(5)	109.4(19)
B-N(3)	1.430(3)	N(2) B	N(3)	120.5(2)	H(4) C(2) H(6)	105.4(20)
N(1) - N(2)	1.431(2)	B	N(1) N(2)	118.5(2)	H(5) C(2) H(6)	104.6(19)
N(1) - C(1)	1.448(3)	B	N(1) C(1)	126.6(2)	N(3) C(3) H(7)	111.3(13)
N(2) - C(2)	1.443(3)	N(2) N(1') C(1')		113.1(2)	N(3) C(3) H(8)	109.1(11)
N(3) - C(3)	1.455(3)	B	N(2) N(1')	117.5(2)	N(3) C(3) H(9)	110.3(13)
N(3) - C(4)	1.444(3)	B	N(2) C(2)	124.8(2)	H(7) C(3) H(8)	108.5(17)
C(1) - H(1)	0.978(23)	N(1) N(2) C(2)		112.6(2)	H(7) C(3) H(9)	108.0(18)
C(1) - H(2)	0.982(26)	B	N(3) C(3)	123.0(2)	H(8) C(3) H(9)	109.6(18)
C(1) - H(3)	0.984(26)	B	N(3) C(4)	123.9(2)	N(3) C(4) H(10)	109.8(13)
C(2) - H(4)	0.965(25)	C(3) N(3) C(4)		112.7(2)	N(3) C(4) H(11)	112.6(14)
C(2) - H(5)	0.986(23)	N(1) C(1) H(1)		111.6(12)	N(3) C(4) H(12)	113.4(14)
C(2) - H(6)	1.012(27)	N(1) C(1) H(2)		110.2(12)	H(10) C(4) H(11)	107.3(20)
C(3) - H(7)	1.037(25)	N(1) C(1) H(3)		109.2(14)	H(10) C(4) H(12)	107.6(19)
C(3) - H(8)	1.012(22)	H(1) C(1) H(2)		107.0(18)	H(11) C(4) H(12)	105.8(20)
C(3) - H(9)	0.994(25)	H(1) C(1) H(3)		110.3(19)		
C(4) - H(10)	0.979(24)	H(2) C(1) H(3)		108.4(20)		
C(4) - H(11)	0.979(24)	N(2) C(2) H(4)		110.9(14)		
C(4) - H(12)	1.024(26)	N(2) C(2) H(5)		112.3(13)		

Tab. 26: Diederwinkel in 56 [°]

C(1) N(1) B	N(2)	-146.2	N(1) N(2') B'	N(3')	-164.9
C(1) N(1) B	N(3)	34.5	B N(1) N(2') C(2')		122.3
C(1) N(1) N(2') C(2')		-72.1	B N(1) N(2') B'		-33.7
C(1) N(1) N(2') B'		132.0	N(2) N(1') B'	N(2')	-161.9
N(1) B	N(2) C(2)	-136.9	N(2) N(1') B'	N(3)	-161.9
N(1) B	N(2) N(1')	15.9	N(2) B	N(3) C(4)	-145.0
N(1) B	N(3) C(3)	34.2	N(3) B	N(2) C(2)	42.4
N(1) B	N(3) C(4)	-163.1			

2. Strukturparameter von B,B'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaboro- lidin^{-2-yl}), 53h

Tab. 27: Atomparameter von 53h (Standardabweichung in Klammern) Atome von AB haben eine Ziffer und H(1-20), Atome von CD zwei Ziffern und H(21-40)

Atom	10 ⁴ X/a	10 ⁴ Y/b	10 ⁴ Z/c	10 B _{iso}	Atom	10 ⁴ X/a	10 ⁴ Y/b	10 ⁴ Z/c	10 B _{iso}
B(1)	693(2)	958(8)	1106(4)	27	H(7)	273(17)	1017(57)	-555(30)	28(15)
B(2)	665(2)	672(9)	1956(4)	25	H(8)	9669(21)	1954(68)	9957(35)	52(18)
N(1)	1030(1)	353(6)	884(2)	30	H(9)	-55(17)	2674(61)	877(31)	38(14)
N(2)	380(2)	1822(5)	469(3)	27	H(10)	-117(20)	3363(64)	157(32)	26(18)
N(3)	654(2)	-760(6)	2298(3)	33	H(11)	372(16)	-2870(54)	1969(25)	16(12)
N(4)	661(2)	1826(6)	2470(3)	34	H(12)	953(20)	7231(67)	2437(33)	52(17)
C(1)	1474(2)	-317(11)	1350(4)	40	H(13)	658(18)	-2226(65)	1531(33)	50(17)
C(2)	966(2)	981(9)	127(4)	37	H(14)	354(22)	-1145(67)	3128(33)	65(17)
C(3)	488(2)	1706(11)	-189(4)	37	H(15)	951(18)	8950(59)	3394(28)	34(15)
C(4)	-62(3)	2478(12)	348(5)	42	H(16)	361(17)	1481(56)	3148(26)	24(13)
C(5)	658(3)	-2335(9)	2035(5)	40	H(17)	872(15)	1494(51)	3626(27)	15(12)
C(6)	653(3)	-593(9)	3055(4)	38	H(18)	710(20)	3829(72)	2017(34)	49(20)
C(7)	651(3)	1154(9)	3162(4)	37	H(19)	415(23)	3930(84)	2452(38)	78(24)
C(8)	682(3)	3492(9)	2431(5)	45	H(20)	946(23)	3968(80)	2886(38)	75(23)
B(11)	2710(2)	10087(7)	9622(4)	25	H(21)	3272(18)	10961(64)	11380(32)	48(17)
B(2)	3062(2)	10239(8)	9167(4)	26	H(22)	3432(17)	11552(58)	10709(27)	36(14)
N(11)	2811(2)	10576(6)	10372(3)	31	H(23)	3089(16)	12508(61)	10998(26)	28(13)
N(12)	2258(2)	9421(5)	9321(3)	30	H(24)	2300(16)	11475(61)	10583(27)	31(13)
N(13)	2953(2)	10882(6)	8431(3)	34	H(25)	2477(18)	9019(60)	11049(31)	45(15)
N(14)	3523(2)	9714(6)	9449(3)	32	H(26)	1770(20)	9838(66)	9724(31)	58(18)
C(11)	3195(3)	11505(10)	10897(4)	35	H(27)	2072(15)	8389(54)	10061(25)	13(12)
C(12)	2414(2)	10397(8)	10558(4)	34	H(28)	1691(20)	8954(62)	8377(30)	46(16)
C(13)	2083(3)	9393(10)	9905(4)	39	H(29)	1980(18)	7445(65)	8740(28)	38(16)
C(14)	2013(3)	8578(11)	8634(4)	44	H(30)	2182(15)	8523(54)	8314(25)	23(13)
C(15)	2542(2)	11631(10)	7901(4)	39	H(31)	2440(15)	11184(53)	7393(27)	21(12)
C(16)	3346(2)	10777(11)	8231(4)	40	H(32)	2319(16)	11643(56)	8056(26)	23(14)
C(17)	3729(2)	9979(9)	8907(4)	39	H(33)	2644(21)	12945(81)	7859(34)	77(19)
C(18)	3806(3)	8956(11)	10163(5)	42	H(34)	3257(15)	10265(55)	7718(29)	31(13)
H(1)	1552(18)	-1261(62)	1106(29)	38(15)	H(35)	3398(22)	11721(70)	8165(36)	55(24)
H(2)	1711(18)	401(62)	1388(29)	37(15)	H(36)	4019(14)	10599(49)	9166(22)	11(10)
H(3)	1466(19)	-707(69)	1836(33)	54(17)	H(37)	3729(18)	8893(64)	8737(29)	40(16)
H(4)	1217(20)	1724(67)	225(31)	50(17)	H(38)	3610(20)	8904(66)	10452(31)	55(17)
H(5)	981(17)	34(61)	-242(31)	45(14)	H(39)	4074(18)	9489(59)	10463(27)	32(14)
H(6)	453(19)	2643(69)	-523(33)	49(17)	H(40)	3899(22)	7933(81)	10051(35)	74(22)

Tab. 28: Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	10 ⁴ b ₁₁	10 ⁴ b ₂₂	10 ⁴ b ₃₃	10 ⁴ b ₁₂	10 ⁴ b ₁₃	10 ⁴ b ₂₃	exp{-(h ² b ₁₁ ⁺ 2 hkb ₁₂ ⁺)}
B(1)	8(1)	59(12)	28(3)	-10(3)	6(2)	-0(5)	
B(2)	7(1)	82(13)	24(3)	-0(3)	6(1)	7(6)	
N(1)	6(1)	152(10)	20(2)	3(2)	6(1)	-6(4)	
N(2)	7(1)	98(9)	25(2)	6(2)	8(1)	4(3)	
N(3)	16(1)	79(10)	21(2)	2(2)	11(1)	-1(4)	
N(4)	13(1)	102(10)	24(2)	4(2)	8(1)	-0(4)	
C(1)	7(1)	176(17)	37(3)	1(4)	8(2)	1(6)	
C(2)	12(1)	153(15)	30(3)	-7(4)	14(2)	-14(6)	
C(3)	10(1)	201(16)	15(3)	-1(4)	7(1)	1(6)	
C(4)	10(1)	195(19)	22(3)	10(4)	4(2)	4(7)	
C(5)	13(1)	138(16)	23(3)	1(4)	4(2)	16(6)	
C(6)	13(1)	153(16)	24(3)	0(4)	9(2)	-3(5)	
C(7)	12(1)	203(18)	11(3)	2(4)	7(2)	1(6)	
C(8)	19(2)	118(17)	41(4)	0(4)	18(2)	-12(7)	
B(11)	10(1)	54(12)	22(3)	-0(3)	8(1)	-1(5)	
B(12)	6(1)	81(12)	28(3)	0(3)	6(1)	-5(5)	
N(11)	6(1)	139(9)	26(2)	-1(2)	6(1)	-0(4)	
N(12)	9(1)	114(9)	25(2)	-7(2)	8(1)	-8(4)	
N(13)	8(1)	166(10)	25(2)	5(2)	7(1)	17(4)	
N(14)	10(1)	120(9)	29(2)	8(2)	10(1)	13(4)	
C(11)	12(1)	127(15)	36(3)	5(4)	12(2)	7(6)	
C(12)	15(1)	88(13)	22(3)	9(3)	9(2)	8(5)	
C(13)	14(1)	142(15)	37(3)	8(4)	17(2)	18(6)	
C(14)	9(1)	175(18)	37(3)	-13(4)	6(2)	-25(6)	
C(15)	10(1)	187(17)	25(3)	-2(4)	7(2)	-5(6)	
C(16)	11(1)	167(17)	34(3)	5(4)	14(2)	-6(7)	
C(17)	11(1)	135(15)	44(3)	-10(3)	15(2)	-11(6)	
C(18)	8(1)	157(17)	44(4)	0(4)	9(2)	-5(6)	

Tab. 29 Bindungsabstände [$\overset{\circ}{\text{A}}$] in $\underline{\underline{\text{Zn}}}$

Molekül AB			Molekül CD		
B(1)	B(2)	1.690(9)	B(11)	B(12)	1.696(9)
B(1)	N(1)	1.414(7)	B(11)	N(11)	1.401(7)
B(1)	N(2)	1.420(7)	B(11)	N(12)	1.427(7)
B(2)	N(3)	1.408(8)	B(12)	N(13)	1.419(7)
B(2)	N(4)	1.407(8)	B(12)	N(14)	1.408(7)
N(1)	C(1)	1.438(7)	N(11)	C(11)	1.454(8)
N(1)	C(2)	1.481(7)	N(11)	C(12)	1.462(7)
N(2)	C(3)	1.450(7)	N(12)	C(13)	1.450(7)
N(2)	C(4)	1.446(8)	N(12)	C(14)	1.418(8)
N(3)	C(5)	1.453(8)	N(13)	C(15)	1.431(7)
N(3)	C(6)	1.462(7)	N(13)	C(16)	1.458(8)
N(4)	C(7)	1.462(7)	N(14)	C(17)	1.464(7)
N(4)	C(8)	1.444(9)	N(14)	C(18)	1.441(8)
C(2)	C(3)	1.516(9)	C(12)	C(13)	1.522(9)
C(6)	C(7)	1.524(10)	C(16)	C(17)	1.521(9)
C(1)	H(1)	1.023(53)	C(11)	H(21)	.973(55)
C(1)	H(3)	1.002(57)	C(11)	H(22)	.969(50)
C(1)	H(2)	.956(53)	C(11)	H(23)	.979(51)
C(2)	H(5)	1.099(54)	C(12)	H(24)	1.008(50)
C(2)	H(4)	.980(57)	C(12)	H(25)	.970(52)
C(3)	H(7)	.955(49)	C(13)	H(27)	.923(44)
C(3)	H(6)	1.009(58)	C(13)	H(26)	.986(56)
C(4)	H(8)	.978(59)	C(14)	H(28)	.986(53)
C(4)	H(9)	1.021(52)	C(14)	H(29)	1.013(53)
C(4)	H(10)	.834(51)	C(14)	H(30)	.976(45)
C(5)	H(11)	.980(44)	C(15)	H(31)	.969(44)
C(5)	H(12)	1.004(58)	C(15)	H(32)	.878(47)
C(5)	H(13)	.973(54)	C(15)	H(33)	1.192(67)
C(6)	H(14)	1.127(63)	C(16)	H(34)	1.005(49)
C(6)	H(15)	.979(50)	C(16)	H(35)	.852(58)
C(7)	H(16)	.957(48)	C(17)	H(36)	1.001(41)
C(7)	H(17)	.920(43)	C(17)	H(37)	.993(52)
C(8)	H(18)	.886(58)	C(18)	H(38)	.996(57)
C(8)	H(19)	.948(67)	C(18)	H(39)	.926(49)
C(8)	H(20)	1.009(66)	C(18)	H(40)	.985(68)

Tab. 30: Bindungswinkel [°]

Molekül AB				Molekül CD			
B(2)	B(1)	N(1)	126.5(6)	B(12)	B(11)	N(11)	126.3(5)
B(2)	B(1)	N(2)	127.1(6)	B(12)	B(11)	N(12)	126.7(5)
N(1)	B(1)	N(2)	106.4(5)	N(11)	B(11)	N(12)	107.0(5)
B(1)	B(2)	N(3)	127.0(6)	B(11)	B(12)	N(13)	127.4(5)
B(1)	B(2)	N(4)	126.5(6)	B(11)	B(12)	N(14)	126.1(5)
N(3)	B(2)	N(4)	106.6(5)	N(13)	B(12)	N(14)	106.5(5)
B(1)	N(1)	C(1)	129.4(5)	B(11)	N(11)	C(11)	129.7(5)
B(1)	N(1)	C(2)	110.6(5)	B(11)	N(11)	C(12)	111.9(5)
C(1)	N(1)	C(2)	116.8(5)	C(11)	N(11)	C(12)	116.8(5)
B(1)	N(2)	C(3)	112.0(5)	B(11)	N(12)	C(13)	110.3(5)
B(1)	N(2)	C(4)	129.0(6)	B(11)	N(12)	C(14)	130.5(5)
C(3)	N(2)	C(4)	117.6(5)	C(13)	N(12)	C(14)	118.0(6)
B(2)	N(3)	C(5)	130.9(5)	B(12)	N(13)	C(15)	130.5(5)
B(2)	N(3)	C(6)	112.9(5)	B(12)	N(13)	C(16)	111.3(5)
C(5)	N(3)	C(6)	116.2(5)	C(15)	N(13)	C(16)	118.2(5)
B(2)	N(4)	C(7)	111.5(5)	B(12)	N(14)	C(17)	112.7(5)
B(2)	N(4)	C(8)	131.0(6)	B(12)	N(14)	C(18)	130.0(5)
C(7)	N(4)	C(8)	117.4(6)	C(17)	N(14)	C(18)	117.3(5)
N(1)	C(2)	C(3)	104.1(5)	N(11)	C(12)	C(13)	103.3(5)
N(2)	C(3)	C(2)	104.4(5)	N(12)	C(13)	C(12)	105.5(6)
N(3)	C(6)	C(7)	103.5(6)	N(13)	C(16)	C(17)	105.8(6)
N(4)	C(7)	C(6)	105.5(6)	N(14)	C(17)	C(16)	103.8(5)
N(1)	C(1)	H(1)	113.8(31)	N(11)	C(11)	H(21)	101.2(33)
N(1)	C(1)	H(3)	108.1(33)	N(11)	C(11)	H(22)	109.1(30)
N(1)	C(1)	H(2)	108.9(32)	N(11)	C(11)	H(23)	111.5(29)
H(1)	C(1)	H(3)	105.5(46)	H(21)	C(11)	H(22)	116.9(46)
H(1)	C(1)	H(2)	102.3(41)	H(21)	C(11)	H(23)	102.0(43)
H(3)	C(1)	H(2)	118.4(47)	H(22)	C(11)	H(23)	115.3(44)
N(1)	C(2)	H(5)	109.6(27)	N(11)	C(12)	H(24)	106.4(28)
N(1)	C(2)	H(4)	106.7(34)	N(11)	C(12)	H(25)	115.9(32)
C(3)	C(2)	H(5)	111.2(28)	C(13)	C(12)	H(24)	115.2(28)
C(3)	C(2)	H(4)	114.1(34)	C(13)	C(12)	H(25)	110.2(32)
H(6)	C(2)	H(4)	110.7(42)	C(13)	C(12)	H(25)	106.1(42)
N(2)	C(3)	H(7)	108.9(31)	N(12)	C(13)	H(27)	100.3(29)
N(2)	C(3)	H(6)	119.8(33)	N(12)	C(13)	H(26)	112.6(33)
C(2)	C(3)	H(7)	108.9(31)	C(12)	C(13)	H(27)	112.1(29)
C(2)	C(3)	H(6)	114.1(33)	C(12)	C(13)	H(26)	108.4(34)
H(7)	C(3)	H(6)	100.4(42)	H(27)	C(13)	H(26)	108.0(45)
N(2)	C(4)	H(8)	114.7(36)	N(12)	C(14)	H(28)	110.1(33)
N(2)	C(4)	H(9)	107.2(29)	N(12)	C(14)	H(29)	111.9(30)
N(2)	C(4)	H(10)	116.2(43)	N(12)	C(14)	H(30)	112.1(27)
H(8)	C(4)	H(9)	119.1(47)	H(28)	C(14)	H(29)	104.2(45)
H(8)	C(4)	H(10)	97.6(53)	H(28)	C(14)	H(30)	115.9(43)
H(9)	C(4)	H(10)	101.3(51)	H(29)	C(14)	H(30)	102.1(42)
N(3)	C(5)	H(11)	110.0(28)	N(13)	C(15)	H(31)	110.5(27)
N(3)	C(5)	H(12)	103.0(33)	N(13)	C(15)	H(32)	113.2(32)
N(3)	C(5)	H(13)	105.0(35)	N(13)	C(15)	H(33)	106.4(30)
H(11)	C(5)	H(12)	116.2(44)	H(31)	C(15)	H(32)	111.8(42)
H(11)	C(5)	H(13)	108.0(44)	H(31)	C(15)	H(33)	107.2(42)
H(12)	C(5)	H(13)	113.9(48)	H(32)	C(15)	H(33)	107.2(46)
N(3)	C(6)	H(14)	116.1(30)	N(13)	C(16)	H(34)	111.7(28)
N(3)	C(6)	H(15)	102.4(30)	N(13)	C(16)	H(35)	103.0(46)
C(7)	C(6)	H(14)	110.5(31)	C(17)	C(16)	H(34)	115.3(28)
C(7)	C(6)	H(15)	111.6(31)	C(17)	C(16)	H(35)	114.9(46)
H(14)	C(6)	H(15)	112.3(43)	H(34)	C(16)	H(35)	105.5(54)
N(4)	C(7)	H(16)	104.5(30)	N(14)	C(17)	H(36)	109.3(23)
N(4)	C(7)	H(17)	116.9(30)	N(14)	C(17)	H(37)	98.6(31)
C(6)	C(7)	H(16)	110.4(31)	C(16)	C(17)	H(36)	115.0(24)
C(6)	C(7)	H(17)	113.6(29)	C(16)	C(17)	H(37)	105.1(31)
H(16)	C(7)	H(17)	105.5(41)	H(36)	C(17)	H(37)	122.5(41)
N(4)	C(8)	H(18)	113.4(42)	N(14)	C(18)	H(38)	105.2(32)
N(4)	C(8)	H(19)	109.5(45)	N(14)	C(18)	H(39)	114.1(32)
N(4)	C(8)	H(20)	113.7(40)	N(14)	C(18)	H(40)	105.9(38)
H(18)	C(8)	H(19)	109.8(59)	H(38)	C(18)	H(39)	107.9(46)
H(18)	C(8)	H(20)	106.2(57)	H(38)	C(18)	H(40)	113.6(51)
H(19)	C(8)	H(20)	103.7(56)	H(39)	C(18)	H(40)	107.3(50)

Tab. 31: Diederwinkel [$^{\circ}$]

B(1)	B(2)	N(3)	C(5)	—	.69
B(1)	B(2)	N(3)	C(6)	—	177.11
B(1)	B(2)	N(4)	C(7)	—	177.96
B(1)	B(2)	N(4)	C(8)	—	.75
B(1)	N(1)	C(2)	C(3)	—	13.92
B(1)	N(2)	C(3)	C(2)	—	12.41
B(2)	B(1)	N(1)	C(1)	—	15.74
B(2)	B(1)	N(1)	C(2)	—	174.49
B(2)	B(1)	N(2)	C(3)	—	174.89
B(2)	B(1)	N(2)	C(4)	—	9.25
B(2)	N(3)	C(6)	C(7)	—	1.65
B(2)	N(4)	C(7)	C(6)	—	.39
N(1)	B(1)	B(2)	N(3)	—	55.03
N(1)	B(1)	B(2)	N(4)	—	123.26
N(1)	B(1)	N(2)	C(3)	—	3.99
N(1)	B(1)	N(2)	C(4)	—	169.63
N(1)	C(2)	C(3)	N(2)	—	15.31
N(2)	B(1)	B(2)	N(3)	—	123.84
N(2)	B(1)	B(2)	N(4)	—	58.07
N(2)	B(1)	N(1)	C(1)	—	165.37
N(2)	B(1)	N(1)	C(2)	—	6.62
N(3)	B(2)	N(4)	C(7)	—	.61
N(3)	B(2)	N(4)	C(8)	—	177.83
N(3)	C(6)	C(7)	N(4)	—	1.17
N(4)	B(2)	N(3)	C(5)	—	179.25
N(4)	B(2)	N(3)	C(6)	—	1.45
C(1)	N(1)	C(2)	C(3)	—	175.63
C(2)	C(3)	N(2)	C(4)	—	179.85
C(5)	N(3)	C(6)	C(7)	—	179.79
C(6)	C(7)	N(4)	C(8)	—	177.24
B(11)	B(12)	N(13)	C(15)	—	3.81
B(11)	B(12)	N(13)	C(16)	—	178.91
B(11)	B(12)	N(14)	C(17)	—	178.32
B(11)	B(12)	N(14)	C(18)	—	.51
B(11)	N(11)	C(12)	C(13)	—	12.65
B(11)	N(12)	C(13)	C(12)	—	11.49
B(12)	B(11)	N(11)	C(11)	—	9.94
B(12)	B(11)	N(11)	C(12)	—	174.82
B(12)	B(11)	N(12)	C(13)	—	175.35
B(12)	B(11)	N(12)	C(14)	—	8.33
B(12)	N(13)	C(16)	C(17)	—	.62
B(12)	N(14)	C(17)	C(16)	—	.87
N(11)	B(11)	B(12)	N(13)	—	128.69
N(11)	B(11)	B(12)	N(14)	—	52.71
N(11)	B(11)	N(12)	C(13)	—	3.84
N(11)	B(11)	N(12)	C(14)	—	170.86
N(11)	C(12)	C(13)	N(12)	—	14.14
N(12)	B(11)	B(12)	N(13)	—	52.27
N(12)	B(11)	B(12)	N(14)	—	126.33
N(12)	B(11)	N(11)	C(11)	—	170.86
N(12)	B(11)	N(11)	C(12)	—	5.98
N(13)	B(12)	N(14)	C(17)	—	.52
N(13)	B(12)	N(14)	C(18)	—	179.36
N(13)	C(16)	C(17)	N(14)	—	.86
N(14)	B(12)	N(13)	C(15)	—	177.37
N(14)	B(12)	N(13)	C(16)	—	.09
C(11)	N(11)	C(12)	C(13)	—	179.65
C(12)	C(13)	N(12)	C(14)	—	179.65
C(15)	N(13)	C(16)	C(17)	—	178.27
C(16)	C(17)	N(14)	C(18)	—	179.87

Abstände von besten Ebenen $\Delta[^{\circ}]$

A	Δ	B	Δ
B(1)	-.01119	B(2)	-.00792
N(1)	-.11652	N(3)	-.00999
N(2)	.07780	N(4)	-.01722
C(1)	.04849	C(5)	.01107
C(2)	.06351	C(6)	.01344
C(3)	-.06071	C(6)	-.01109
C(4)	-.00139	C(8)	.02170
A < B = 61.65			
C	Δ	D	Δ
B(11)	.00479	B(12)	-.01088
N(11)	-.07787	N(13)	-.01682
N(12)	.06779	N(14)	.00630
C(11)	.01359	C(15)	.01674
C(12)	.06914	C(16)	-.00130
C(13)	-.06642	C(17)	-.00004
C(14)	-.01101	C(18)	.00601
C < D = 56.78			

Tab. 32: Atomparameter von Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin, 59

Atom	x/a	y/b	z/c	$10^4 b_{11}$	$10^4 b_{22}$	$10^4 b_{33}$	$10^4 b_{12}$	$10^4 b_{13}$	$10^4 b_{23}$
S	0.07145	0.30059	0.25000	33.6	127.9	218.9	9.2	0.0	0.0
N	0.50000	0.13748	0.25000	41.8	85.8	151.4	0.0	0.0	0.0
C(1)	0.31040	0.12172	0.25000	40.4	224.0	280.6	35.2	0.0	0.0
B	0.41476	0.04409	0.25000	40.2	137.4	141.5	19.3	0.0	0.0
C(2)	0.50000	0.33579	0.25000	79.3	91.4	258.2	0.0	0.0	0.0

Definitionen der Temperaturfaktoren siehe Tab. 28.

Tab. 33: Atomparameter von Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin, 60

Atom	x/a	y/b	z/c			
S	0.1828	0.1631	0.3570			
N2	0.0736	0.1462	0.6529			
N1	0.1609	0.0512	0.6723			
B1	0.2282	0.0436	0.5302			
B2	0.0717	0.2160	0.4894			
C21	-0.0043	0.1571	0.7934			
C22	-0.0164	0.3227	0.4259			
C23	0.1695	-0.0251	0.8410			
C24	0.3243	-0.0535	0.5147			
H222	-0.0260	0.3468	0.2867			
H223	-0.1086	0.3067	0.4414			
H221	0.0124	0.3929	0.5079			
H212	-0.0464	0.0785	0.8081			
H213	-0.0672	0.2210	0.7589			
H211	0.0534	0.1770	0.9189			
H232	0.0910	-0.0735	0.8384			
H233	0.2401	-0.0882	0.8496			
H231	0.1881	0.0246	0.9561			
H241	0.3085	-0.0828	0.3835			
H242	0.3273	-0.1249	0.6058			
H243	0.4181	-0.0229	0.5448			
	B11	B22	B33	B12	B13	B23
S	6.1684	6.3497	3.6485	-1.3025	1.1293	0.1015
N2	2.2135	4.1778	4.0034	-0.3066	0.5868	-0.4871
N1	1.7100	3.6729	3.7570	-0.2646	-0.4201	0.2004
B1	3.2996	4.3045	4.4078	-0.0635	-0.6778	-1.2680
B2	3.1886	3.7305	4.7093	-0.6112	-1.1776	0.0109
C21	5.2403	6.4685	6.5852	-0.2494	2.4742	-0.7493
C22	5.1997	6.0290	9.5856	1.3795	0.1115	1.1974
C23	7.3503	5.5623	5.2201	-0.5227	0.0145	1.8279
C24	2.2287	9.5114	8.9216	0.1196	1.5465	-2.1667
alle H	8.0					

Tab. 34: Beste Ebenen und Diederwinkel in 60

Ebene definiert durch:	[Å]	Diederwinkel [°]
S	-0.0004	C24 B1 N1 C23 3.30
B ₁	0.0067	C23 N1 N2 C21 3.15
B ₂	0.0069	C21 N2 B2 C22 0.45
N ₁	-0.0010	
N ₂	-0.0017	
weitere Atome :	C ₂₁ 0.0431	
	C ₂₂ 0.0582	
	C ₂₃ -0.0261	
	C ₂₄ 0.0616	

Tab. 35: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in 65₂
(mit Standardabweichungen)

Atom	X/A	Y/B	z/c	10 ⁴ u ₁₁	10 ⁴ u ₂₂	10 ⁴ u ₃₃	10 ⁴ u ₂₃	10 ⁴ u ₁₃	10 ⁴ u ₁₂
F1	0.4256(4)	0.4348(4)	0.2103(5)	3550	1532	1058	464	703	1836
F2	0.2545(2)	0.1546(3)	0.3530(5)	453	1171	1490	-480	224	-191
B1	0.5000	0.3748(7)	0.2500	1471	459	708	0	197	0
B2	0.5000	0.1878(5)	0.2500	525	414	363	0	30	0
B3	0.3447(4)	0.1820(5)	0.3389(9)	479	683	818	-107	53	-40
N1	0.4094(2)	0.1700(3)	0.2418(5)	450	472	543	-99	52	-70
N2	0.3814(5)	0.2719(4)	0.4251(6)	484	763	1000	-383	178	-3
N3	0.4780(2)	0.2865(3)	0.3835(5)	469	466	480	-70	23	-32
C1	0.3935(5)	0.0304(5)	0.1482(10)	652	666	874	-303	30	-158
C2	0.3861(6)	0.3580(7)	0.5170(14)	790	1082	1401	-652	289	70
C3	0.5850(5)	0.2862(7)	0.5283(9)	828	1034	549	-294	134	46
H1	0.4431(36)	0.0099(53)	0.1316(73)	1062					
H2	0.3654(45)	0.0365(52)	0.0489(78)	1187					
H3	0.3355(46)	0.0080(67)	0.1936(89)	1631					
H4	0.2719(49)	0.3395(49)	0.5355(78)	1251					
H5	0.3173(53)	0.4330(65)	0.4437(96)	1860					
H6	0.3654(49)	0.3726(63)	0.6059(88)	1273					
H7	0.5937(49)	0.2782(63)	0.5101(95)	1425					
H8	0.5150(54)	0.2218(60)	0.6169(87)	1632					
H9	0.5232(33)	0.3536(39)	0.5998(62)	737					

$$\exp \{ -2\pi^2 (a^2 u_{11} h^2 + b^2 u_{22} k^2 + c^2 u_{33} l^2 + 2a^2 b^2 u_{12} hk + 2a^2 c^2 u_{13} hl + 2b^2 c^2 u_{23} kl) \}$$

Tab. 36: Atomabstände und Bindungswinkel in $\underline{\underline{652}}$
(mit Standardabweichung)

Atom 1	Atom 2	Abstand [pm]	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
B1	F1	1.334(6)	F1	B1	F1'	114.0(8)
B3	F2	134.2(6)	N3	B1	F1	112.7(3)
N3	B1	158.4(7)	N3	B2	N1	101.8(2)
N1	B2	147.9(4)	N1	B2	N1'	123.5(5)
N3	B2	167.1(6)	N1	B3	F2	125.8(5)
N1	B3	138.8(7)	N2	B3	F2	120.4(5)
N2	B3	141.1(7)	N2	B3	N1	113.8(4)
C1	N1	145.9(6)	B3	N1	B2	110.2(4)
N3	N2	144.1(5)	C1	N1	B2	123.7(4)
C2	N2	145.3(8)	C1	N1	B3	126.1(4)
C3	N3	147.2(8)	N3	N2	B3	109.2(4)
H1	C1	087.5(57)	C2	N2	B3	131.4(5)
H2	C1	093.1(64)	C2	N2	N3	118.1(5)
H3	C1	102.8(73)	B2	N3	B1	88.3(3)
H4	C2	096.1(67)	N2	N3	B1	116.5(3)
H5	C2	113.2(78)	N2	N3	B2	104.9(3)
H6	C2	087.6(68)	C3	N3	B1	118.5(4)
H7	C3	085.3(68)	C3	N3	B2	116.7(4)
H8	C3	111.9(74)	C3	N3	N2	109.8(5)
H9	C3	103.1(50)	N3	B1	N3	94.9(5)
			N3	B2	N3	88.6(3)

Tab. 37: Torsionswinkel und Atomabstände von den besten Ringebenen

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Winkel [°]
F1	B1	N3	C3	+126.0
F1	B1	N3	N2	-8.8
F1	B1	N3	B2	-115.0
F2	B3	N1	B2	-176.3
F2	B3	N1	C1	+5.6
F2	B3	N2	N3	+177.6
F2	B3	N2	C2	+10.6
C2	N2	N3	C3	-65.1
C2	N2	N3	B1	+73.2
C2	N2	N3	B2	+168.7
C3	N3	B2	N1	-59.8
C1	N1	B2	N3	-175.6
C1	N1	B2	N1'	+39.8
Beste Ebene durch einen Fünfring definiert durch				
	Abstand von der Ebene [pm]	weitere Atome		Abstand von der Ebene [pm]
B2	1.3	F2		6.6
B2	1.2	C1		-10.5
N1	-1.6	C2		23.5
N2	-0.2	C3		-7.2
N3	-0.7			
Winkel zwischen Flächennormalen [°]				
1. Fünfring - 2. Fünfring 75.5				
1. Fünfring - Vierring 62.7				
BF ₂ -Ebene - Vierring 88.2				

Dank

Meinen Kollegen danke ich für zahlreiche Ratschläge, anregende Diskussionen und die stete Bereitschaft zu Hilfe und Zusammenarbeit, besonders den Herren R.Goetze, B.Wrackmeyer, T.Taeger, G.Schmidt-Sudhoff, M.Seitz, W.Biffar und L.Waldmann sowie Herrn Weinmeier und Fr. P.Raddatz, die eigene Arbeitszeit für die Aufnahme der ^{14}N -, ^{19}F -, ^{31}P -, ^{13}C -, ^7Li - und eines Teils der ^{11}B -NMR-Spektren opferten.

Bei Herrn Dr.Bachhuber und Frau Ewald bedanke ich mich für die Aufnahme der Massenspektren, insbesondere für die Erfüllung von Sonderwünschen, bei Fr. Hanatschek für die IR-Spektren, bei Frau Moser und Herrn Schönauer für die oft mühevoll durchgeführte Mikroanalysen.

Herrn Lenke, Herrn Giesa und Herrn Ochs sei für die prompte und sorgfältige Erledigung aller glastechnischen Wünsche besonders gedankt.

Fr. G.Bienlein gebührt Dank für die Aufnahme zahlreicher ^1H -NMR-Spektren und die Mühe, die sie dabei oft hatte. Fr. U.Britzke und Herrn D.Nölle danke ich für die Registrierung der PE-Spektren, Herrn Dengler für Arbeiten am Diffraktometer. Fr. Britzke bin ich zu Dank verpflichtet für die Anfertigung eines Großteils der Zeichnungen, Fr. v.Heydebrand für ihre Mühe beim "Tippen" der Arbeit. Fr. Britzke und Herr A.Sagerer leisteten wertvolle experimentelle Arbeit.

Herrn L.Dippelt (Forschungspraktikum) und den Herren W.Zeilhofer, R.Kroll und G.Kopietz (Zulassungsarbeit) sei besonders gedankt für ihre interessierte, geschickte und fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung.

Bei Herrn Dr. Kroner bedanke ich mich für die Überlassung der Rechenprogramme und für die Durchführung eines Teils der Rechnungen. Ihm und Herrn Dr.H.U.Wagner sei gedankt für die Einweisung in die Benutzung der Programme.

Für die Einarbeitung in Theorie und Praxis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn Dr. Ullmann, weiter Fr. Dr.K.Streib, Herrn Dr.John C. Huffman und Prof. Dr.R.Schaeffer von der Indiana University und den Herren Prof.Dr.H.G.v.Schnering, Prof. Dr.A.Simon, Dr.H.-J.Deiseroth und Dr.K.Peters vom Max-Planck-Institut für Fest-

Körperforschung, Stuttgart, nicht zuletzt auch für tatkräftige Mitarbeit an den Kapiteln 3.2 bis 3.4.

Danken möchte ich der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und der Indiana University für die Überlassung von Rechenzeit.

Vom Fonds der Chemischen Industrie wurde ich im Herbst 1973 dankenswerterweise durch ein Stipendium unterstützt; ein Stipendium der Fa. Procter & Gamble ermöglichte mir einen USA-Aufenthalt. Ihnen sei auch hier für die Förderung meiner Arbeiten gedankt.

Lebenslauf

Hermann Georg Fußstetter

27.10.1947 geb. in Steinhöring, Kr. Ebersberg/Obb.
Vater: Alois Fußstetter, Bundesbahnbeamter
Mutter: Edith Fußstetter, geb. Neven, Hausfrau

Sept. 54 Einschulung in die Volksschule in Edling, Kreis
Wasserburg

Febr. 56 Umsiedlung nach Rosenheim, Besuch der Volksschule
an der Königstraße

Sept. 58 Übertritt an das Finsterwalder-Gymnasium in Rosen-
heim

Juli 67 Abitur

WS 67 / 68 Beginn des Chemie-Studiums an der Universität
München

Jan. 70 Diplomchemiker-Vorprüfung

Sept. 72 Diplomchemiker-Hauptprüfung, Anfertigung der Diplom-
arbeit unter Anleitung von Prof.Dr.H.Nöth

seit Sept.73 Anfertigung der Doktorarbeit unter derselben Leitung

seit Jan.74 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wiss.Assistenten

Aug.- Forschungsaufenthalt an der University of Indiana,
Dez. 75 USA

seit

16.Juli 76 verheiratet mit Christa Fußstetter, geb. Weiss

